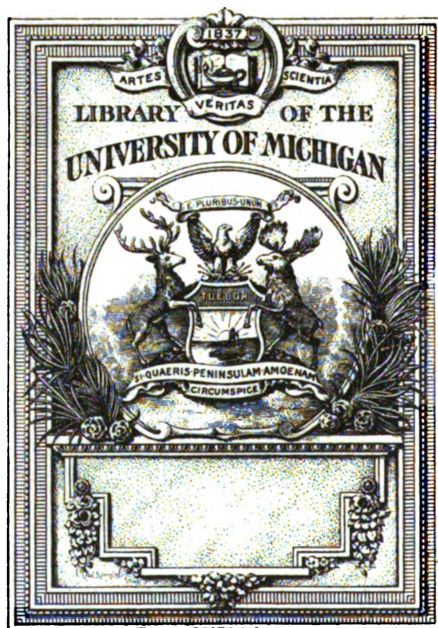

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

JAHRBUCH DER CHEMIE.

JAHRBUCH DER CHEMIE.

BERICHT

ÜBER DIE

WICHTIGSTEN FORTSCHRITTE DER REINEN

UND

ANGEWANDTEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

H. BECKURTS-BRAUNSCHWEIG, R. BENEDIKT-WIEN,
C. A. BISCHOFF-RIGA, E. F. DÜRRE-AACHEN, J. M. EDER-WIEN,
C. HÄUSSERMANN-STUTTGART, G. KRÜSS-MÜNCHEN, M. MÄRCKER-HALLE, W. NERNST-GÖTTINGEN, F. RÖHMANN-BRESLAU.

HERAUSGEGEBEN

VON

RICHARD MEYER

BRAUNSCHWEIG.

III. JAHRGANG. 1893.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1894.

VORWORT.

Auch bei seinem dritten Erscheinen hat das „Jahrbuch der Chemie“ den ursprünglichen Charakter durchaus bewahrt. Nur eine Neuerung ist zu erwähnen: auf Anregung des Herrn Prof. Ed. Hjelt in Helsingfors hat die Geschichte der Chemie eine passende Berücksichtigung gefunden. Es geschah dies in der Weise, dafs über historische Publicationen in denjenigen Capiteln berichtet wurde, deren Gegenstand sie betrafen. Gerade das abgelaufene Jahr war an solchen, zum Theil hervorragenden Erscheinungen besonders reich. Es sei hier nur beispielsweise verwiesen auf die Herausgabe von Scheele's Briefen und Aufzeichnungen durch A. E. v. Nordenskjöld (Cap. II u. III) und auf die Erinnerungen an Eilhard Mitscherlich, welche der Sohn des grofsen Forschers aus Anlafs seines hundertjährigen Geburtstages herausgegeben hat (Cap. II u. III); auch der vierhundertjährige Geburtstag des Paracelsus fiel in das Berichtsjahr und durfte nicht mit Stillschweigen übergangen werden (Cap. IV u. V). Für die werthvolle Anregung sei Herrn Hjelt auch an dieser Stelle freundlichst gedankt! — Im Uebrigen ist noch zu erwähnen, dafs das Capitel „Technologie der Fette“ ausgefallen ist, weil die Zahl der Publicationen auf diesem Gebiete im abgelaufenen Jahre nur eine geringe war; was darunter für das Jahrbuch geeignet erscheint, soll im nächsten Jahre besprochen werden. Für diesmal kam der verfügbar gebliebene Raum der anorganischen Chemie zu gute.

Braunschweig, im Mai 1894.

Der Herausgeber:

Richard Meyer.

Verzeichnifs der Mitarbeiter.

Professor Dr. H. Beckurts-Braunschweig: Pharmaceutische Chemie; Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Professor Dr. R. Benedikt-Wien: Technologie der Fette (fällt diesmal aus; siehe Vorwort).

Professor Dr. C. A. Bischoff-Riga: Organische Chemie.

Professor Dr. E. F. Dürre-Aachen: Metallurgie.

Professor Dr. J. M. Eder, K. K. Reg.-Rath, und E. Valenta-Wien: Photographie.

Professor Dr. C. Häufsermann-Stuttgart: Brennstoffe; Wasser; anorganisch-chemische Technik; Explosivstoffe.

Professor Dr. G. Krüfs-München: Anorganische Chemie.

Professor Dr. M. Märcker, Geh. Reg.-Rath, L. Bühring u. W. Schneidewind-Halle a. S.: Agriculturchemie; Technologie der Kohlehydrate und Gährungsgewerbe.

Professor Dr. Richard Meyer-Braunschweig: Theer- und Farbenchemie; chemische Technologie der Spinnfasern.

Professor Dr. W. Nernst-Göttingen: Physikalische Chemie.

Professor Dr. F. Röhmann-Breslau: Physiologische Chemie.

INHALTSVERZEICHNISS.

XI.

XII.

XIII.

XIV.

Physikalische Chemie.

Von

W. Nernst.

Als ein erfreuliches Zeichen des wachsenden Interesses, das die Forschung der physikalischen Chemie entgegenbringt, sei zunächst eine kurze Uebersicht der im vergangenen Jahre erschienenen Lehrbücher und Monographien gegeben. Als Hülfsmittel für den experimentellen Forscher seien erwähnt: Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen von W. Ostwald (Leipzig bei Engelmann 1892, 302 S.) und Physikalisch-chemische Methoden von J. Traube (Hamburg bei L. Voss 1893, 234, S.). Die von G. Krüss verfafste Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie (Specielle Methoden der Analyse, Hamburg bei L. Voss, 1893, 96 S.) hat im vergangenen Jahre erfreulich rasch ihre zweite Auflage erlebt.

Auf dem Gebiete der Stereochemie erschien ein kurzer Grundrifs von A. Hantzsch (Breslau bei Trewendt, 1893, 144 S.) und von einem ausführlichen Handbuch der erste Band, der im allgemeinen Theile eine Geschichte der Stereochemie mit sehr vollständiger Literaturübersicht und in seinem speciellen Theile die Experimentalforschungen auf dem Gebiete der optischen Isomerie enthält (Handbuch der Stereochemie unter Mitwirkung von P. Walden herausgegeben von C. A. Bischoff, I. Band, Frankfurt a. M. bei H. Bechhold, 1893, 448 S.). Der nächste Band soll die geometrische Isomerie und die Beziehung der räumlichen Verhältnisse im Molekül zu den chemischen Reactionen behandeln. Ein Capitel der chemischen Statik behandelt W. Meyerhofer in

dem Schriftchen Die Phasenregel und ihre Anwendungen (Leipzig und Wien bei F. Deuticke, 1893, 72 S.). Die Theorie und praktische Verwerthung der Siedepunkte und Schmelzpunkte mit besonderer Berücksichtigung organischer Verbindungen behandeln W. Nernst und A. Hesse (Braunschweig bei F. Vieweg, 1893, 122 S.). Seine umfangreichen Forschungen auf dem Gebiete des Dampfdrucks, die in Gemeinschaft mit Paul Schroeter und anderen Mitarbeitern angestellt worden sind, hat Georg W. A. Kahlbaum in einer Monographie zusammengestellt (Studien über Dampfspannkraftsmessungen, Basel bei B. Schwabe, 313 S.). Auf die hier erhaltenen Resultate wird im Nachfolgenden noch zurückzukommen sein; ein zweiter theoretischer Theil soll folgen. Von Lehrbüchern sei erwähnt, dafs die dritte Abtheilung des I. Bandes von Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuch der Chemie, herausgegeben von H. Landolt, Braunschweig bei F. Vieweg, zu erscheinen begonnen hat; der 1893 herausgegebene Band enthält die Krystallform, bearbeitet von Arzruni, Raumerfüllung, bearbeitet von Horstmann, und die innere Reibung, bearbeitet von Pribram. Ferner sei noch des vom Referenten verfafsten Lehrbuchs Erwähnung gethan. (W. Nernst, Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik, Stuttgart bei Ferdinand Enke, 1893, 589 S.). Von grofser Wichtigkeit für den Forscher auf dem Gebiete der physikalischen Chemie sind die physikalisch-chemischen Tabellen, herausgegeben von Landolt und Börnstein, die soeben in stark vermehrter zweiter Auflage erschienen sind (bei J. Springer, 1894, 563 S.). Die zahlreichen Literaturnachweise machen dies Werk besonders werthvoll. Schliefslich sei noch auf ein Handwörterbuch der Chemie hingewiesen, das zweifellos dem Physiker und physikalischen Chemiker besonders nützlich sein kann, der sich über specielle chemische Fragen verschiedenster Art so häufig schnell orientiren mufs (Chemisches Handwörterbuch von Dr. O. Dammer und Dr. F. Rung, Union 1892, 641 S.).

Stöchiometrische Untersuchungen.

Die Frage, ob das Gewicht eines Reactionsproductes gleich der Summe der Gewichtsmengen der reagirenden Körper ist, wurde einer sehr genauen Prüfung von H. Landolt[1]) unterzogen. Anlafs

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. (1893) **26**, 1820; Zeitschr. f. phys. Chem. (1893) **12**, 1.

dazu gab die Erwägung, dafs möglicherweise die Abweichung der Atomgewichte von der Prout'schen Hypothese, nach der die Atomgewichte aller Elemente ganze Vielfache desjenigen des Wasserstoffs sein sollen, durch eine Abweichung vom Gesetz der Erhaltung des Stoffes im obigen Sinne bedingt wäre; es wäre ja nicht undenkbar, dafs mit der chemischen Reaction eine Aufnahme oder Abgabe des vielleicht nicht ganz gewichtlosen Lichtäthers verbunden sei. Landolt füllte daher die beiden Substanzen, die auf einander reagiren sollten, in ∩-förmige Glasgefäfse, schmolz diese dann zu und wog sie vor und nach dem Umschütteln. Als solche Substanzen kamen zur Verwendung Silbersulfat und Eisenvitriol (Umsetzung in Silber und Ferrisulfat), Jodsäure und Jodwasserstoff (Umsetzung in Jod und Wasser), Jod und Natriumsulfit (Ueberführung des Jods in Jodnatrium), Chloralhydrat und Aetzkali (Umsetzung in Chloroform und Kaliumformiat), Chloralhydrat und Wasser (Auflösung), und zwar in Gewichtsmengen von 100 bis 400 g. Es zeigte sich, dafs die Reaction zwischen Silbersulfat und Eisenvitriol pro 100 g Reactionsmasse eine Gewichtsabnahme von 0,8 bis 0,15 mg erkennen lies, die den wahrscheinlichen Fehler einer Wägung (ca. 0,01 mg) erheblich übersteigt. Auch bei Jodsäure und Jodwasserstoff war stets eine wenn auch kleinere Gewichtsabnahme zu constatiren, während in den übrigen Fällen die Gewichtsänderungen ziemlich innerhalb der Wägefehler blieben.

Als Endresultat der Untersuchung stellt Landolt hin, dafs bei keiner der untersuchten Reactionen sich eine Gewichtsänderung mit Bestimmtheit hat constatiren lassen. Wenn solche dennoch bestehen sollten, so sind sie, wie die Versuche über die Abscheidung von Silber und von Jod gezeigt haben, von einer derartigen Kleinheit, dafs dadurch die stöchiometrischen Rechnungen in keiner Weise beeinflufst werden. Demzufolge ist auch die der ganzen Arbeit zu Grunde gelegte Frage, ob die Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Zahlen etwa davon herrühren, dafs bei den chemischen Umsetzungen der Körper eine gewisse Menge wägbaren Aethers aus- oder eintritt, im verneinenden Sinne entschieden, womit der letzte Ausweg, welcher der Prout'schen Hypothese noch offen geblieben war, verschlossen wird. In physikalischer Hinsicht natürlich würde die Frage, ob die beobachteten Gewichtsänderungen gesetzmäfsig vorhanden oder nur durch secundäre Umstände erzeugt sind, von höchstem Interesse sein.

Der Siedepunkt einer Anzahl anorganischer Verbindungen wurde von Meyer und Freyer[1]) mit Hülfe des von ihnen construirten Platinluftthermometers gemessen; hierbei ergaben sich folgende Zahlen:

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. (1892) 2, 1.

	Siedepunkt		Siedepunkt
Bortrichlorid	17°	Bortribromid	90°
Siliciumtetrachlorid	59°	Siliciumtetrabromid	153°
Phosphortrichlorid	76°	Phosphortribromid	175°
Antimontrichlorid	223°	Antimontribromid	275°
Quecksilberchlorid	307°	Quecksilberbromid	325°
Wismuthchlorid	447°	Wismuthbromid	453°
Zinnchlorür	606°	Zinnbromid	619°
Zinkchlorid	730°	Zinkbromid	650°

Bekanntlich nimmt bei den schwerflüchtigen Halogenmetallen, wie z. B. bei den Halogensalzen der Alkalien die Flüchtigkeit ab in der Reihe von Jod bis Chlor; so ist Kaliumjodid leichter flüchtig als Kaliumbromid und letzteres leichter flüchtig als Kaliumchlorid. Bei den leichtflüchtigen Halogenverbindungen kehrt sich aber die Reihenfolge um, wie ein Blick auf obige Zahlen zeigt, und bei mittlerer Flüchtigkeit scheint der Unterschied zwischen den verschiedenen Halogenverbindungen eines Elementes ganz zu verschwinden. Die Temperatur, bei welcher der Siedepunkt einer Chlorverbindung mit dem einer Bromverbindung zusammenfällt, liegt nach dieser Untersuchung also bei 450 bis 600° C.

Die Schmelzpunkte einer Anzahl anorganischer Salze wurden von V. Meyer und Riddle[1]) nach einem gleichen Verfahren gemessen. Die erhaltenen Zahlen sind:

Chlornatrium	851	Pottasche	1045
Bromnatrium	727	Soda	1098
Jodnatrium	650	Borax	878
Chlorkalium	766	Natriumsulfat	843
Bromkalium	715	Kaliumsulfat	1073
Jodkalium	623		

Was weitere Beziehungen des Siedepunkts und des Schmelzpunktes zur chemischen Constitution anlangt, so seien folgende beide Arbeiten erwähnt. Wie von Earp[2]) bei Besprechung des Einflusses, den Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel auf die Siede- und Schmelzpunkte von Verbindungen ausübt, betont wird, scheint bei Substitutionen die Erhöhung des Molekulargewichtes an sich auf eine Erhöhung des Siedepunktes hinzuwirken; gleichzeitig aber macht sich eine andere Wirkung dahin geltend, dafs jede Erhöhung der Symmetrie des Moleküls den Siedepunkt erniedrigt. Beide Einflüsse können sich addiren oder subtrahiren; beim Uebergange von H_2S zu CH_3SH wirkt z. B. sowohl die Vergröfserung des Molekulargewichts wie der Verlust an Symmetrie erhöhend, so dafs ein Steigen des Siedepunktes von — 61° auf + 21° die Folge ist. Beim Uebergange von CH_3SH in $(CH_3)_2S$ wirkt die Vergröfserung des Molekulargewichts erhöhend, die Herbeiführung von Symmetrie aber er-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. (1893) 26, 2443. — [2]) A. G. Earp, Phil. Mag. [5] 35, 458 (1893).

niedrigend, so dafs nur eine relativ geringfügige Steigerung von 21⁰ auf 41⁰ resultirt. Auffallender Weise wirkt jedoch der Eintritt von Methyl in die Stelle des Wasserstoffatoms einer Hydroxylgruppe erniedrigend; wenn daher Methylalkohol in Methyläther übergeht, so wirkt die Substitution und die Erzeugung eines symmetrischen Moleküls in gleichem Sinne und es resultirt ein starkes Sinken des Siedepunkts (von 67⁰ auf — 23⁰).

Ueber die Aenderung des Schmelzpunktes bei der Ueberführung einer Fettsäure in die entsprechenden Ketone, Oxime, Alkohole und Acetate handelt eine Untersuchung von Kipping[1], der folgende Zusammenstellung liefert (*n* = Anzahl Kohlenstoffatome des Alkyls):

n ungerade Zahl.

n	Gruppe	Säure C_nH_{2n+1} COOH	Keton $(C_nH_{2n+1})_2$ CO	Oxim $(C_nH_2+1)_2$ C:NOH	Alkohol $(C_nH_{2n+1})_2$ CHOH	Acetat $(C_nH_{2n+1})_2$ CH.O.CO.CH_3
5	Capron	— 1,5⁰	14,6⁰	—	—	—
7	Capryl	+ 16,5	40,5	19,5—20⁰	49,5 — 50⁰	—
9	Caprin	31,3—31,4	58	—	—	—
11	Laurin	43,6	69	39 — 40	75 — 76	34 — 35⁰
13	Myristin	53,8	76 — 77	47 — 48	80,5 — 81,5	45 — 45,5
15	Palmitin	62	82 — 83	57 — 58	84 — 85	47 — 49
17	Stearin	69,2	88	63	—	—

n gerade Zahl.

6	Heptyl	— 10,5	30,5	—	41 — 42	—
8	Nonyl	+ 12,5	50,5	11 — 12	60,5 — 61	—

Was zunächst den Fall, dafs *n* ungrade ist, anlangt, so steigt der Schmelzpunkt in der Reihe der Ketone mit abnehmenden Differenzen zwischen je zwei auf einander folgenden Gliedern; ihr Schmelzpunkt liegt ferner 16 bis 26⁰ höher, als der der entsprechenden Säure.

Die Oxime schmelzen erheblich niedriger, die Alkohole höher, als die entsprechenden Ketone. Einführung einer Acetylgruppe in den Alkohol erniedrigt den Schmelzpunkt um 35 bis 41⁰. Bei der Heptyl- und Nonylgruppe finden sich analoge Regelmäfsigkeiten.

Eine gröfsere Studie über Dampfspannungen hat G. W. A. Kahlbaum[2]) angestellt. Zunächst wurde von ihm die Frage untersucht, ob die statische und dynamische Methode der Dampf-

[1]) Chem. Soc. Journ. (1893) 63, 465. — [2]) Vergl. S. 2; ein Auszug findet sich Zeitschr. f. phys. Chem. (1894) 13, 14.

druckbestimmungen identische Werthe liefern, und im bejahenden Sinne entschieden; seine an Wasser und Quecksilber nach der dynamischen Methode erhaltenen Zahlen stimmen gut mit den von Regnault auf statischem Wege gewonnenen. Ein Umstand, der bedenklich machen konnte, dafs nämlich zwischen den von Landolt statisch und von anderen Beobachtern dynamisch gewonnenen Zahlen für die Dampfspannungen der Fettsäuren eine erhebliche Differenz besteht, erklärt sich nach Kahlbaum durch die Schwierigkeit, diese Säuren hinreichend trocken in die Barometerleere einzuführen. In Folge dieser Fehlerquelle sind die Dampfdrucke von Landolt erheblich zu hoch ausgefallen, und zwar wachsen die Differenzen mit dem Kohlenstoffgehalt, was sich daraus erklärt, dafs bei gleicher Feuchtigkeit die Tensionen der höheren Fettsäuren stärker erhöht werden, als die der niederen.

Die definitiven Messungen hat Kahlbaum sämmtlich nach der dynamischen Methode angestellt, die wegen ihrer leichteren Ausführbarkeit und gröfseren Sicherheit entschieden den Vorzug besitzt. Es wurde die zu untersuchende Flüssigkeit, gleichgültig ob einheitlich oder ein Gemisch, in einem dem Beckmann'schen nachgebildeten Siedeapparat zum Kochen gebracht und diejenige Siedetemperatur durch ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer gemessen, die sich für einen bestimmten, an einem offenen Manometer gemessenen Druck einstellt. Die erforderlichen niederen Drucke wurden theils durch eine Wasserstrahl-, theils durch eine Quecksilberluftpumpe erzeugt. Zur Untersuchung gelangten die Fettsäuren und einige Gemische von Wasser und Fettsäuren, ferner Monochloressigsäure und einige Salzlösungen. Eine Verwerthung des experimentellen Materials hat sich Kahlbaum für spätere Zeit vorbehalten.

Auf die zahlreichen experimentellen Kunstgriffe und instrumentellen Verbesserungen, die sich in der Monographie von Kahlbaum vorfinden, kann hier nicht eingegangen werden; nur auf die von ihm verbesserte Sprengel'sche Pumpe sei besonders hingewiesen, die an Leistungsfähigkeit Aufserordentliches erreicht und obenein den Vortheil besitzt, mit verhältnifsmäfsig geringen Quecksilbermengen zu arbeiten. Die wichtigste Verbesserung besteht darin, dafs dem Zuflufsrohr des Quecksilbers ein Rohrstück eingeschmolzen ist, dessen Durchmesser ein wenig kleiner gewählt wird, als das des Fallrohres; dadurch ist vermieden, dafs das Quecksilber im Fallrohre sich staut, und es kann beliebig schnell gearbeitet werden. Die mit der Pumpe erreichbare Verdünnung schätzt Kahlbaum auf $^1/_{50}$ Milliontel Atmosphäre. Die Pumpe wurde schliefslich noch von ihm mit einer automatisch wirkenden Vorrichtung zur Hebung des Quecksilbers versehen, die so zu sagen auf einer Umkehrung des Sprengel'schen Princips beruht; durch eine Wasserstrahlpumpe wird nämlich das Quecksilber unter Zuführung von Luft um die er-

forderliche Höhe (ca. 1 m) gehoben, um von Neuem in das Fallrohr zu gelangen. Erst die Construction dieser Pumpe ermöglichte eine genauere und sichere Messung auch sehr kleiner Dampfdrucke. Mit der Ausführung dieser Pumpen ist Herr C. Kramer in Freiburg i. B. beauftragt.

Eine Bestimmung der kritischen Gröfsen, die ja bekanntlich für die Theorie des flüssigen Aggregratzustandes von fundamentaler Bedeutung sind, hat eine Arbeit von Michael Altschul[1]) zum Gegenstande. Zur Bestimmung der kritischen Temperatur wurden in üblicher Weise die Röhrchen in einem Luftbade erhitzt, und der Punkt, bei dem bei Erwärmung der Meniscus verschwindet oder bei Abkühlung die Nebelbildung erscheint, als der kritische notirt. Neu und originell hingegen ist die Bestimmung des kritischen Drucks, die auf einer von Ostwald vorgeschlagenen Methode beruht. Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich mit Quecksilber abgesperrt in einem einerseits geschlossenen, andererseits mit einem Manometer und einer Druckpumpe communicirenden Glasrohre. Das geschlossene Ende wurde etwas über die kritische Temperatur erwärmt und hierauf der Druck allmählich gesteigert; beim Passiren des kritischen Drucks verschwindet der Meniscus, der die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf bildet, und der in diesem Momente am Manometer abgelesene Druck ist daher der kritische, der sich so bis auf wenige Zehntel Atmosphären sicher bestimmen liefs. Ein besonderer Vorzug dieser eleganten Methode besteht darin, dafs die erwärmte Substanz durch kältere Substanz vor der Berührung mit Quecksilber geschützt ist, wodurch die Gefahr chemischer Einwirkung des erhitzten Quecksilbers auf die Substanz vermieden ist.

Insbesondere ermöglichte das von Altschul erbrachte Material eine Prüfung einer von Guye[2]) aufgestellten Beziehung, wonach der kritische Coëfficient (Verhältnifs von kritischer Temperatur in absoluter Zählung zum kritischen Druck) der Molekularrefraction für unendlich lange Wellen proportional sein soll. Dieser Satz liess sich besonders scharf an einer Reihe von Kohlenwasserstoffen prüfen, für die Landolt und Jahn die Molekularrefraction für unendlich lange Wellen durch Messung der Dielektricitätsconstanten ermittelt hatten (dies Jahrbuch 1892, S. 18). Entgegen den Sätzen von Guye war selbst bei einem so gut vergleichbaren Materiale, wie es die Kohlenwasserstoffe sind, von Proportionalität zwischen den erwähnten beiden Gröfsen keine Rede.

Von H. Jahn[3]) wurden für einige der von ihm in Gemeinschaft

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. (1893) **11**, 577. — [2]) Archiv. phys. nat. [3] **23**, 197, 1890. Thèses présentés à la faculté des Sciences de Paris 1891. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. (1893) **11**, 787.

mit Landolt (dies Jahrbuch 1892, S. 18) auf ihre Dielektricitätsconstanten untersuchten organischen Verbindungen die Verdampfungswärme bei 0° bestimmt, indem man sie aus dem Eiscalorimeter in ein Vacuum sich verflüchtigen liess. Dies Verfahren ist einfach und genau, aber nur für niedrig siedende Verbindungen anwendbar. Jahn findet, dafs der Ausdruck

$$\frac{L}{d\sqrt{k}},$$

worin d die Dichte, L die Verdampfungswärme und k die Dielektricitätsconstante bedeuten, von der Temperatur unabhängig und der Lorentz'schen Constanten

$$\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$$

umgekehrt proportional sei, so dafs das Product

$$\frac{L}{d\sqrt{k}} \cdot \frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$$

eine von der Temperatur und der Constitution unabhängige Constante darstellt, deren Werthe für die Verbindungen derselben Kategorie nur innerhalb enger Grenzen schwanken. Grofse Abweichungen von dieser Regel zeigen die Alkohole; dieselbe läfst sich auch so aussprechen, dafs die Verdampfungswärme vieler Substanzen der Dichte und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen direct, der Raumerfüllung durch wägbare Materie indirect proportional ist.

Lösungen.

Die Eigenschaften sehr verdünnter Lösungen, die schon so mancherlei bedeutsame Resultate gegeben haben, wurden im vergangenen Jahre nach mehrfacher Richtung hin weiter untersucht. Es ist insbesondere F. Kohlrausch und W. Hallwachs[1]) gelungen, die Bestimmung des specifischen Gewichts bis zu einem solchen Grade der Genauigkeit zu bringen, dafs viel verdünntere Lösungen untersucht werden konnten, als bisher möglich war.

An einer Wagschale hing mittelst eines Cocons in einem ca. 2,5 Liter fassenden Becherglase ein Glaskörper von ca. 130 ccm Volum und 134 g Gewicht. Der Glaskörper wurde für gewöhnlich arretirt

---

[1]) Göttinger Nachrichten 1893, S. 350.

und nur während der Wägung losgelassen. Die störenden Oberflächenkräfte wurden durch Anwendung des Cocons so weit eliminirt, dafs eine Wägung bis auf 0,2 mg möglich war. Die Temperatur des Wassers wurde bis auf tausendstel Grade abgelesen. Die Genauigkeit der Messung wurde so bis auf etwa eine Einheit der sechsten Decimale getrieben.

Die Resultate werden am übersichtlichsten, wenn man das Molekularvolum des gelösten Körpers aus der Mischungsregel nach der Formel

$$\varphi = \frac{A}{Q} - 1000\,\frac{s-1}{m} \text{ Cubikcentimeter}$$

berechnet; darin bedeutet A das Gramm-Molekulargewicht des gelösten Körpers, Q die Dichtigkeit des Wassers, s die Dichtigkeit und m den Molekulargehalt der Lösung.

(Hier folgt Tabelle von folgender Seite.)

Die neben $m = 0$ befindlichen Werthe sind extrapolirt; Φ bedeutet das Molekularvolum des gelösten Stoffes in festem Zustande. Wie schon bekannt, lösen sich viele Salze unter so starker Contraction in Wasser, dafs für φ negative Werthe resultiren.

Der Nichtelektrolyt Zucker verhält sich am einfachsten; φ ist constant und nahe gleich Φ. Bei den Elektrolyten zeigt sich ein Zusammenhang mit der Leitfähigkeit; HCl und $NaCl$, die ein von der Concentration nahe unabhängiges Leitungsvermögen besitzen, haben auch ein nahe constantes φ. Bei den Stoffen, wo jenes sich stark ändert, variirt im entsprechenden Gebiet auch φ verhältnifsmäfsig beträchtlich.

Ueber den Gefrierpunkt sehr verdünnter Lösungen handeln die Arbeiten zweier Forscher. Das Verfahren von H. C. Jones[1]) beruht im Wesentlichen auf der Anwendung sehr grofser Flüssigkeitsmengen (ca. 1 Liter), wodurch die störenden Einflüsse der Aufsentemperatur offenbar sehr verringert werden. Die Unterkühlung betrug etwa 1,4°; die Temperaturmessung geschah mit Hülfe eines direct in tausendstel Grade getheilten Thermometers, dessen Quecksilbergefäfs von entsprechend riesigen Dimensionen war. Jones glaubt auf diese Weise die Bestimmungen bis auf wenige zehntausendstel Grad sicher ausführen zu können. Das Verfahren von E. H. Loomis[2]) ist in Einzelheiten wesentlich anders. Sein Apparat schliefst sich dem Beckmann'schen Modell an, nur ist das Gefriergefäfs sehr viel länger, um den störenden Einflufs der Aufsentemperatur zu verringern, und wird mit eingezogenem Boden versehen, um die Bildung von compacten Eisstücken daselbst

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 110, 529; **12**, 623. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. (1893) **26**, 797; Wied. Ann. (1894) **51**, 500.

Volum φ eines Grammmoleküls des gelösten Körpers in Cubikcentimetern.

m	Zucker	$Na\,Cl$	$^1/_2\,Na_2\,CO_3$	$^1/_2\,Mg\,SO_4$	$^1/_2\,Zn\,SO_4$	$H\,Cl$	$^1/_2\,H_2\,SO_4$	$H_3\,PO_3$	$^1/_2C_4\,H_6 \cdot O_6$	$C_2\,H_3\,Cl\,O_2$	$C_3\,H_4\,O_2$
0	209	16,5	— 3	— 6	— 9	18	3	32	33	50	
0,00125	208,7				— 6,2						
0,0025	208,7		— 3,2	— 3,6	— 6,0		7,3	37,3	37,9	55,3	
0,005	209,4	16,4	— 3,2	— 3,4	— 5,0	17,9	8,0	38,4	38,4	56,2	50,7
0,01	209,5	16,2	— 3,4	— 2,9	— 4,6	17,8	9,3	39,8	39,3	57,2	50,9
0,02	209,5	16,3	— 3,4	— 2,7	(— 4,0)	17,7	10,9	41,1	40,0	58,2	51,0
0,05	209,7	16,4	— 3,1	— 1,7	(— 3,3)	17,8	12,8	42,8	40,5	59,0	51,0
0,1	209,8	16,6	— 2,8	— 1,2	— 2,6	17,9	14,1	44,0	40,8	59,5	51,1
0,2	210,0	16,9	— 2,2	— 0,5	— 1,9	18,1	15,1	45,0	41,0	59,8	51,2
0,5	210,7	17,4	— 1,4	+ 0,6	— 0,4	18,3	16,3	46,0	41,3	60,4	51,3
	211,5	18,4	+ 0,1	+ 1,7	+ 0,9	18,6	16,9	46,6	41,6	(61,0)	51,3
2	213,6	19,0	+ 2,2	+ 3,3	+ 2,4	19,1	17,5	47,2	41,8	(61,6)	51,5
3	215,9	19,8	+ 3,8	+ 4,4	+ 3,7	19,3	17,8	47,7	42,1	(62,1)	51,7
5		20,9		+ 6,6	+ 5,8	19,7	18,5	48,3	42,6	62,5	52,2
10						20,5	20,0	50,1	43,6	63,9	53,5
15							21,1	51,6			55,2
20							21,9				
30							23,4				
$\Phi =$	215	27	21	23	23	42 (?)	27	52	43	?	57

zu verhüten. Das Thermometer ist in hundertstel Grade getheilt, mit Hülfe eines Mikroskops, das eine Mikrometerscala im Ocular enthielt, konnten zehntausendstel Grade geschätzt werden. Die Unterkühlung betrug nur wenige zehntel Grade. Es sei noch bemerkt, dafs Jones im Ostwald'schen, Loomis im Kohlrausch'schen Laboratorium arbeiteten.

Die von beiden Forschern gefundenen Zahlen stimmen in einzelnen Fällen, wie z. B. beim Chlornatrium, sowohl unter einander als mit der Theorie des osmotischen Drucks und der elektrolytischen Dissociation befriedigend überein. Leider setzt sich die Uebereinstimmung jedoch nicht durchgehends fort; besonders grofs ist die Abweichung beim Zucker, woselbst die Differenzen nach hundertstel Graden zählen. Während nämlich die Zahlen von Loomis bis zu grofsen Verdünnungen wenigstens annähernd normale Werthe geben, findet Jones bei Zucker und anderen Nichtelektrolyten ein Ansteigen der Molekulardepression von 20 bis 25 Proc. über den normalen Werth, so dafs seine Zahlen den Anschein erwecken, als ob diese Substanzen bei grofser Verdünnung eine Dissociation erfahren; die Werthe von Jones bieten auch sonst manches Unerwartete. Wie Kohlrausch[1]) bei einer Besprechung dieser Abweichungen bemerkt, müssen also irgendwo noch nicht hinreichend beachtete Fehlerquellen stecken, deren Aufklärung natürlich hohes Interesse bieten würde.

Die neuen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung kommen bei den verschiedenartigsten chemischen Problemen zu einer immer vielseitigeren Verwendung. Das Molekulargewicht des Wasserstoffsuperoxyds wurde übereinstimmend von verschiedenen Forschern[2]) der Formel H_2O_2 entsprechend gefunden. Von A. Ghira[3]) wurde das kryoskopische Verhalten der Anilin-, Pyridin-, Nicotin-, Chinolin-, Diisoamylamin-, Diisobutylamin-, Propylamin-, Allylamin-Acetate in wässeriger Lösung und der Anilin-, Pyridin-, Diäthylanilin-, Nicotin-, Chinolin-, Diisoamylamin-Acetate in benzolischer Lösung studirt. Die Acetate wurden vorbereitet, indem man mit einander im Molekularverhältnifs Essigsäure und die reine Base mischte. Im Wasser verhielten sich alle studirte Acetate fast in derselben Weise, und die Ziffern, die man für die Molekularerniedrigung findet, sind nicht sehr verschieden unter einander, sind aber auch nicht sehr verschieden von jenen, die man für die Acetate von starken Basen (Natrium- und Kaliumhydrat) beobachtet.

Im Benzol dagegen bemerkt man sehr starke Unterschiede und fast immer findet man viel höhere Depressionen als die theoretischen. Das Nicotinacetat giebt fast normale Werthe, während das Anilin-

---

[1]) Wied. Ann. 51, 524 (1894). — [2]) Carrara, Rend. della Accad. dei Lincei [5] 1, 19 (1892); Orndorff u. White, Zeitschr. f. phys. Chem (1893) 12, 63; Tammann, ibid. 12, 431. — [3]) Rend. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche etc. 2 [1], 187; Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 507.

acetat in verdünnter Lösung sich beinahe genau verhält, wie eine Mischung von Anilin, welches eine normale Erniedrigung giebt, und Essigsäure, welche, wie bekannt ist, eine Erniedrigung zur Hälfte der normalen giebt. Hiernach zerfallen also einzelne Salze bei ihrer Auflösung in Benzol vollständig in Säure und Basis.

Eine Studie über die Verbindung zwischen Phosphor und Schwefel hat Helff angestellt[1]), wobei er sich mehrfach des Gefrier- und Siedeapparates zur Entscheidung rein chemischer Fragen bediente. Bemerkenswerth ist, dafs Schwefel in Phosphor gelöst ein auf die Formel S_8 stimmendes Molekulargewicht lieferte. — Für die Praxis des Beckmann'schen Siedeapparates beachtenswerth ist eine Arbeit von G. Baroni[2]), der die Schwankungen des Luftdrucks durch gleichzeitige Barometerbeobachtungen zu ermitteln und in Rechnung zu bringen empfiehlt.

Das kryoskopische Verhalten von in Benzol gelösten Stoffen wurde eingehend von Auwers[3]) studirt.

Durch Ewing hat Auwers nämlich eine Reihe von Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigungen ausführen lassen, die durch Auflösung von Alkoholen, Phenolen, Oximen, Mercaptanen, Tiophenolen, Ketoverbindungen, Säureamiden, Azokörpern, Nitro- und Nitrosoverbindungen und einiger anderer stickstoffhaltiger Substanzen in Benzol erzeugt werden. Das überaus reichhaltige Beobachtungsmaterial findet sich übersichtlich in Curven eingetragen. Folgende allgemeine Resultate haben sich ergeben: Das Benzol ist ein bei Gefrierpunktsbestimmungen durchaus brauchbares Lösungsmittel, doch darf man sich nicht mit einer einzigen Bestimmung begnügen, sondern mufs eine längere Untersuchungsreihe anstellen unter besonderer Berücksichtigung der verdünntesten Lösungen. Bei graphischer Auftragung der gewonnenen Untersuchungsresultate wird jeder Kundige auf das Molekulargewicht mit ziemlicher Sicherheit aus dem Verlaufe der Curve schliefsen. Nur bei Säuren, die besonders zur Bildung von Doppelmolekülen neigen, wird man zweckmäfsiger Lösungsmittel von gröfserer dissociirender Kraft, wie Eisessig oder Phenol, anwenden. Wenn es sich um die Auswahl unter relativ wenig verschiedenen Molekulargewichten handelt, so wird die Anwendung hydroxylhaltiger Verbindungen für Benzol und ähnlich wirkende Lösungsmittel allerdings bedenklich.

In einzelnen Fällen läfst sich aus dem kryoskopischen Verhalten ein Schlufs auf die Constitution ziehen. Wenn z. B. bei aliphatischen Substanzen Gefrierpunktsanomalien auftreten, so darf man mit einiger Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe schliefsen. Ferner ist bis jetzt noch keine Aus-

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 196 (1893). — [2]) Gazz. chim. 23 [1], 263 (1893). — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. (1893), 12, 689.

nahme von der Regel bekannt, dafs die Säuren in Benzollösung bei mittlerer Concentration bimolekular erscheinen, während sie in Eisessig sich durchgehends normal verhalten. Liefert eine Substanz daher in Eisessig und Benzol nahe die gleichen, von der Concentration nur wenig beeinflufsten Molekulargewichte, so ist sie keine Säure; findet man dagegen das Molekulargewicht im Benzol doppelt so grofs, als in Eisessig, so spricht dies für den Säurecharakter der betreffenden Substanz. Die Gefrierpunktsmethode tritt also in gewisser Hinsicht der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wässeriger Lösungen ergänzend an die Seite, indem sie die Untersuchung in Wasser unlöslicher Substanzen ermöglicht.

Nach einem von Nernst [1]) vor einigen Jahren theoretisch abgeleiteten und sodann experimentell begründeten Satze ist die relative Löslichkeitserniedrigung, die ein Lösungsmittel durch Zusatz einer fremden Substanz gegenüber einem zweiten erfährt, gleich der Zahl gelöster Moleküle, dividirt durch die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels; für die Löslichkeitserniedrigung gilt also ein analoger Satz, wie ihn Raoult und van't Hoff für die Dampfdruckerniedrigung erwiesen haben. F. W. Küster [2]) hat auf obigen Satz eine praktisch brauchbare Methode der Molekulargewichtsbestimmung zu gründen gesucht; er wählt als erstes Lösungsmittel Phenol, als zweites eine gesättigte Kochsalzlösung; die Löslichkeit des Phenols in letzterer läfst sich titrimetrisch genau und einfach bestimmen. Zur Ausführung einer Bestimmung wird eine Anzahl kleiner Schütteltrichter (einer mehr, als man Bestimmungen auszuführen gedenkt) mit je 25 ccm einer bei Zimmertemperatur für Phenol und Chlornatrium gesättigten wässerigen Lösung und mit 10 ccm Phenol beschickt, das sich aus concentrirter Kochsalzlösung mit Wasser gesättigt hat. In die einzelnen Schütteltrichter fügt man, mit Ausnahme eines einzigen, gewogene Mengen der auf ihr Molekulargewicht zu untersuchenden Substanzen, die sich genügend in Phenol, wenig oder gar nicht in Wasser lösen müssen. Jeder Trichter wird, damit sich das Gleichgewicht einstellt, etwa zwei Minuten geschüttelt. Man läfst absitzen, filtrirt die wässerige Lösung durch Watte und titrirt davon 10 ccm mit Bromid-Bromatlösung, Jodkalium und Thiosulfat. Den Gehalt der Titrirlösungen braucht man nur ungefähr zu kennen, da es sich bei der Berechnung nur um relative Concentrationen handelt. Zur Berechnung dient die Gleichung:

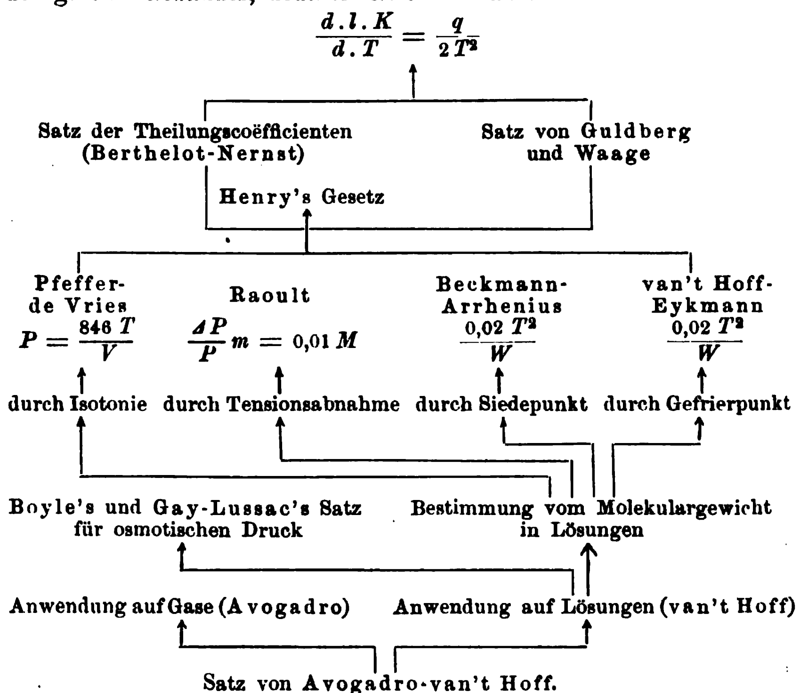
$$M = 1{,}125\,g\,\frac{94}{10}\cdot\frac{L}{L_0 - L},$$

worin g die Anzahl Gramme angewandter Substanz, 94 das Molekulargewicht und 10 die Menge des Phenols bedeuten. L_0 be-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. (1890) 6. 16. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. (1894) 27, 324 u. 328.

deutet die Löslichkeit des Phenols ohne, L diejenige mit dem Zusatz. Der Factor 1,125 liefert bessere Resultate für das Molekulargewicht, als der theoretische Factor 1,00; die Abweichung wird wohl theilweise durch die Löslichkeit des Wassers in Phenol, dann aber auch durch den Umstand bedingt, dafs es sich nicht um sehr verdünnte, sondern wegen der beträchtlichen Löslichkeit des Phenols um ziemlich concentrirte Lösungen handelt. In vielen Fällen lieferte die Methode sehr gut stimmende Werthe; bisweilen aber scheinen Complicationen aufzutreten, mit deren Studium Küster noch beschäftigt ist.

Ueber die Entstehung der Theorie der Lösungen hat van't Hoff [1]) in der deutschen chemischen Gesellschaft einen Vortrag gehalten; dieselbe wird besonders anschaulich durch das untenstehende Schema erläutert, welches den Aufbau der Theorie auf der Avogadro-van't Hoff'schen Regel, wonach Gase und verdünnte Lösungen bei gleichem Gasdruck bezw. osmotischem Druck und bei gleicher Temperatur gleichviel Gasmoleküle bezw. gelöste Moleküle in der Volumeinheit enthalten, als dem Fundamente des ganzen Gebäudes, deutlich erkennen läfst.



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. (1894) 27, 6.

Gewisse anomale, und zwar zu kleine Gefrierpunktserniedrigungen haben bekanntlich durch van't Hoff ihre Erklärung darin gefunden, dafs nicht das reine Lösungsmittel, sondern ein isomorphes Gemenge („feste Lösung“) auskrystallisirt (dies Jahrbuch 1891, S. 10). Wie weit letzteres möglich ist, insbesondere welcher Grad chemischer Aehnlichkeit dazu nothwendig ist, hat Ciamician [1]) durch Ferratini und Garelli näher untersuchen lassen. Geprüft wurden zunächst nur cyklisch gebaute Stoffe; zu geringe Gefrierpunktserniedrigungen in Folge Mitausscheidens gelöster Substanz lieferten in Benzol die Stoffe: Thiophen, Pyrrol, Pyridin, Pyrrolin, Piperidin; in Naphtalin: Indol, Inden, Chinolin, Isochinolin, Tetrahydrochinolin; in Phenanthren: Carbazol, Anthracen, Acridin, Hydrocarbazol; in Diphenyl: Dipyridyl und Tetrahydrodiphenyl.

Hieraus ist zu folgern, dafs die Ausscheidung durch einen besonderen Grad constitutioneller Verwandtschaft bedingt ist, der nach den bisherigen Beobachtungen etwa so auszudrücken wäre: organische, cyklisch gleichartig gebaute „Grundverbindungen“ gleicher Ordnung, gleichviel ob sie additionellen Wasserstoff enthalten oder nicht, scheiden, in geschmolzenem Zustande gemischt, feste Lösungen aus; unter „Grundverbindungen“ versteht Ciamician solche, die keine substituirenden Radicale oder Seitenketten enthalten; von gleicher Ordnung sieht er cyklische Grundverbindungen, wie Benzol, Pyrrol, Thiophen, Pyridin (erster Ordnung, einkernig), ferner solche wie Naphtalin, Indol, Inden, Chinolin, Isochinolin (zweiter Ordnung, zweikernig), schliefslich Phenanthren, Anthracen, Carbazol, Acridin (dritter Ordnung, dreikernig) an. — Viel complicirter werden die Verhältnisse, wenn man von den Grundverbindungen zu den Substitutionsproducten übergeht; einfache Regelmäfsigkeiten lassen sich da kaum erkennen. Aufser der Constitution wirken als bestimmende Factoren der Unterschied der Schmelzpunkte der Componenten des Gemisches mit, sowie besonders die Krystallform; wie Küster (dies Jahrbuch 1891, S. 19) nachwies, hängt der Isomorphismus eng mit der Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden, zusammen. Thatsächlich besafsen Anthracen und Phenanthren gleiche Krystallform (monoklines System) und nahe gleiche Constanten; ebenso erwiesen sich Naphtalin, α-Naphtol und β-Naphtol monoklin und von gleichem Habitus.

Ueber die Löslichkeit sehr schwer löslicher Salze handeln zwei Arbeiten, in denen die gleiche Methode zur Verwendung kommt. Das zu untersuchende Salz wird fein gepulvert, mit möglichst reinem Wasser geschüttelt und unmittelbar darauf die elektrische Leitfähigkeit bestimmt, woraus man die in Lösung

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. (1894) 13, 7.

gegangene Menge berechnen kann. Auf diesem Wege bestimmten F. Kohlrausch und F. Rose[1]) die Löslichkeiten einer grofsen Anzahl Salze und fanden z. B., dafs ein Liter Wasser bei 18° 1,7 mg Silberchlorid, 0,2 mg Bleichromat u. s. w. zu lösen im Stande ist. Aus der Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur kann man die Lösungswärme eines Stoffes thermodynamisch berechnen, andererseits ist aber diese Lösungswärme gleich dem negativen Werth der Präcipitationswärme, wie schon Thomsen in seinen thermochemischen Untersuchungen durch Hinzuziehung des Gesetzes von der Thermoneutralität der Salzlösungen nachwies. So berechnete Nernst[2]) aus den bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Löslichkeiten für Chlorsilber thermodynamisch die Lösungswärme zu — 15900 g-Cal., während Thomsen — 15800 gefunden hatte. Die gleiche Rechnung findet sich für eine Reihe weiterer Beispiele durchgeführt bei A. F. Holleman[3]), der nach der gleichen Methode (mittelst Leitfähigkeit) die Löslichkeit einer Reihe schwer löslicher Salze bestimmt hat.

Ueber die Löslichkeit von Naphtalin und einigen anderen organischen Verbindungen in Aether, Chloroform, Kohlenwasserstoffen und einigen Alkoholen handelt eine Untersuchung von Iwan Schröder[4]). Die benutzte Methode war die von Alexejew, wonach gewogene Mengen von Lösungsmittel und festem Körper unter stetem Umschütteln erhitzt werden, bis letzterer bis auf wenige feine Kryställchen verschwunden ist; der in diesem Augenblick abgelesenen Temperatur entspricht die Löslichkeit im abgewogenen Mengenverhältnifs. Die Beobachtungen wurden bis zum Schmelzpunkte des zu lösenden Stoffes hinauf fortgesetzt, bei welchem in den von Schröder untersuchten Fällen völlige Mischbarkeit eintrat. Es ergab sich das bemerkenswerthe Resultat, dafs die Löslichkeiten in gleichen Abständen von den Schmelztemperaturen für verschiedene feste Körper und in verschiedenen Lösungsmitteln annähernd gleich sind. Doch trifft diese Regel nicht zu für die alkoholischen Lösungen. Unter Löslichkeit ist dabei das Verhältnifs der Anzahl der Moleküle des gelösten festen Körpers zur Gesammtzahl der die Lösung bildenden Moleküle verstanden. Den Schmelzpunkt des Lösungsmittels hat A. Etard[5]) mit der Löslichkeitscurve in Verbindung zu bringen gesucht; er findet, dafs in einigen Fällen die Löslichkeiten gegen Null convergiren, wenn man auf die Schmelztemperatur der Lösungsmittel zurückgeht.

Ueber die Erscheinung, dafs die Krystallisation eines Stoffes verschieden nach Form und Habitus unter sonst nahe ver-

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 234 (1893). — [2]) Theoret. Chem. 1893, S. 516. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 125. — [4]) Ibid. 11, 449 (1893). — [5]) Compt. rend. 115 (1892), 950.

gleichbaren Umständen ausfallen kann, herrscht bekanntlich noch ziemliches Dunkel; einer der hierbei mitbestimmenden Factoren ist von Vater[1]) untersucht worden, nämlich der Einfluſs der „Lösungsgenossen", worunter die in der Mutterlauge befindlichen fremden Stoffe verstanden werden. Auf die interessanten Einzelheiten, auf die Vater bei der Untersuchung der Krystallisation des Calciumcarbonates stieſs, kann jedoch hier nicht näher eingegangen werden.

Schlieſslich sei noch einer Arbeit Erwähnung gethan, durch welche eine ganz neue und höchst bemerkenswerthe Eigenschaft verdünnter Lösungen aufgefunden wurde.

Ueber Suspensionen nämlich hat G. Bodländer[2]) eine Untersuchung begonnen; die Geschwindigkeit, mit welcher sich aus einer wässerigen Flüssigkeit suspendirte unlösliche Substanzen absetzen, ist auſser von anderen Umständen wesentlich von der Zusammensetzung der Flüssigkeit abhängig. Um den Einfluſs verschiedener gelöster Substanzen auf die Geschwindigkeit des Absetzens vergleichen zu können, wurde festgestellt, wie viel Kaolin aus einer Suspension nach einer bestimmten Zeit niedergefallen war, wenn reines Wasser oder eine Lösung zur Verwendung kam. Die quantitative Bestimmung des Kaolins erfolgte theils durch Wägung des nach Eindampfen eines bestimmten Volums der Suspension erhaltenen Rückstandes, theils pyknometrisch aus der Dichte der Suspension. Die zugesetzten Substanzen lassen sich nach ihrer Einwirkung auf Suspensionen in zwei Gruppen theilen. Zu der ersten gehören die Elektrolyte, und diese wirken schon in sehr geringen Mengen klärend ein; die Nichtelektrolyte bilden die zweite Gruppe und sie sind auch in groſsen Mengen ohne klärende Wirkung. Die klärende Wirkung eines Elektrolyten steht nicht in einfacher Beziehung zu seiner Menge, sondern für jeden Elektrolyten existirt ein Grenzwerth, unterhalb dessen er keinerlei klärende Wirkung ausübt, während jenseits der Grenze die Klärwirkung rasch mit der Menge des Zusatzes zunimmt. Die wirksamen Mengen der Elektrolyte sind zum Theil überaus klein; Salzsäure übt in einer Verdünnung von 1 Thl. in $1^1/_2$ Mill. Thln. eine sehr deutliche Wirkung auf Suspensionen von reinem Kaolin aus. Die Reihenfolge der nach ihrer Klärwirkung geordneten Stoffe ist in erster Annäherung dieselbe, die sie einnehmen, wenn man sie nach der Leitfähigkeit ordnet, und es geht hieraus ein naher Zusammenhang zwischen Klär- und Leitfähigkeit hervor. Im einzelnen treten hierbei allerdings manche Widersprüche auf, von denen einige dadurch erklärt werden können, daſs gewisse Salze in starken Verdünnungen, in denen sie noch wirksam sind, fast vollständig

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. (1893) 21, 433; 22, 209. — [2]) Jahrb. f. Miner. 1893, 2, 147; Göttinger Nachr. 1893, S. 267; Chem. Centralbl. 1893, 2, 905.

hydrolytisch in Säure und Base dissociirt sind. Dies gilt namentlich für die Salze der Schwermetalle, die nahezu ebenso stark klären, wie die starken Säuren. Eine Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens der Elektrolyte läfst sich noch nicht geben.

Eine geologische Bedeutung der mitgetheilten Beobachtungen sucht Bodländer darin, dafs die Salze des Meerwassers an den Flufsmündungen klärend auf den von den Flüssen mitgeführten Schlamm wirken und hierdurch zur Bildung von Deltas und Nehrungen beitragen. Auch die Festigkeit der Sedimentärgesteine ist unter sonst gleichen Bedingungen abhängig von der Natur der Lösung, aus der sie sich absetzen, indem, wie aus besonderen Versuchen hervorgeht, die aus salzhaltigem Wasser schnell gebildeten Absätze gröfsere Festigkeit besitzen, als diejenigen, welche sich im süfsen Wasser bilden. Diejenigen Stoffe, die klärend auf trübes Wasser wirken, erschweren es andererseits, dafs klares Wasser, in dem sie gelöst sind, Suspensionen bildet, und dieser Umstand trägt zur Erklärung des schützenden Einflusses der Vegetation auf die Erhaltung der Ackerkrume bei, da die Kohlensäure als freie Säure und, indem sie Carbonate bildet, die Fähigkeit des fliefsenden Wassers, die Ackerkrume in Suspension zu bringen und somit fortzuführen, verringert.

Molekulartheorie.

Bekanntlich haben die Forschungen von van der Waals es wahrscheinlich gemacht, dafs die Condensation eines Gases zu einer Flüssigkeit in vielen Fällen ohne eine Bildung gröfserer Molekülcomplexe sich vollzieht, dafs also das Flüssigkeitsmolekül identisch ist mit dem Gasmolekül, welches wir seinem relativen Gewichte nach mit Hülfe der Regel von Avogadro zu bestimmen vermögen. Vor einigen Jahren leitete Eötvös[1]) unter der Annahme, dafs zwei Flüssigkeiten sich dann unter vergleichbaren Zuständen befinden, wenn das Verhältnifs der Volumina von gesättigtem Dampf und Flüssigkeit gleich grofs ist, den Satz ab, dafs der Ausdruck

$$\gamma V^{2/3}$$

(γ = Oberflächenspannung, V = Volumen eines Grammmoleküls der Flüssigkeit) für alle Flüssigkeiten einen gleichen Temperaturcoëfficienten besitzt. Diesen Satz fand Eötvös in der That für eine Reihe Substanzen gut bestätigt; bei anderen ergaben

---

[1]) Wied. Ann. 27, 452 (1886).

sich niedere Werthe, in welchen Fällen er auf eine mehr oder weniger weitgehende Association der Moleküle bei der Verflüssigung schlofs.

Zur Prüfung des Satzes von Eötvös haben Ramsay und Shields [1]) nun in einer sehr bemerkenswerthen Experimentaluntersuchung neues und vielseitiges Material erbracht. Freilich stimmen diese Forscher mit Eötvös in theoretischer Hinsicht nicht überein; obwohl sie die Richtigkeit des obigen (gesperrt gedruckten) Satzes anerkennen, bezweifeln sie die Berechtigung des Weges, auf dem Eötvös zu ihm gelangte. Speciell prüfen sie den Satz, ob das Verhältnifs des Flüssigkeits- zum Dampfvolumen bei übereinstimmenden Temperaturen für verschiedene Flüssigkeiten gleich sei, in der Weise, dafs sie als „übereinstimmende Temperaturen" gleiche Bruchtheile der kritischen ansehen und finden Nichtübereinstimmung. Hier scheint aber bei Ramsay und Shields ein Mifsverständnifs vorzuliegen, denn Eötvös definirt ja ausdrücklich „übereinstimmende Temperatur" in der Weise, dafs bei ihr das erwähnte Verhältnifs gleich sein soll, und zwar absichtlich anders, als nach dem Vorgange von van der Waals üblich, wonach man gleiche Bruchtheile der kritischen Temperatur als „übereinstimmend" ansieht.

Ramsay und Shields machen ihrerseits folgende theoretische Vorbemerkungen; sie stellen die Hypothese auf, dafs es für die Oberflächenenergie der Flüssigkeiten eine Gleichung gäbe, welche derjenigen für die Volumenergie der Gase, nämlich der bekannten Gasgleichung

$$(1) \quad PV = RT$$

analog sei. Bezeichnet man mit γ die Oberflächenspannung und mit S die Molekularoberfläche (d. h. die Fläche, die ein Grammmolekül enthält, analog wie V das Volumen bedeutet, das ein Grammmolekül einschliefst), so vermuthen obige Forscher, dafs eine Gleichung

$$(2) \quad \gamma S = k\tau$$

existire, worin k (entsprechend der Gasconstante R) von der Natur der betreffenden Substanz unabhängig ist, und τ eine Temperatur bedeutet; dies ist aber der Satz von Eötvös. Indem ferner angenommen wird, dafs γ beim kritischen Punkte verschwindet, setzen die Autoren fest, dafs τ abwärts von der kritischen Temperatur zu zählen sei.

Wie man sieht, beruht (2) auf einer blofsen Vermuthung und läfst sich zunächst durch keine Betrachtung auch nur plausibel machen. Man mufs also sagen, dafs, wenn Eötvös sich wenigstens bemüht, seinen Satz zu beweisen, Ramsay und Shields diesen

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 433 (1893).

brevi manu als Hypothese herbeiziehen. Die Annahme aber, dafs die Oberflächenspannung beim kritischen Punkte verschwinden soll (wovon bei Eötvös nichts zu finden ist), dürfte nicht nur unbewiesen, sondern nach unseren bisherigen Anschauungen direct unrichtig sein; der Meniscus verschwindet beim kritischen Punkte nicht etwa, weil die Oberflächenkräfte daselbst aufhören, wirksam zu sein, wie Ramsay und Shields anzunehmen scheinen, sondern weil daselbst Flüssigkeit und Dampf identisch werden, so dafs jeder Grund zur Bildung einer Trennungsfläche fortfällt. Es wird beim kritischen Punkte also wohl die Oberflächenspannung von Flüssigkeit und Dampf identisch, aber wir haben gar keinen Grund, sie gleich Null zu setzen, und die specielle Theorie von van der Waals z. B. lehrt sogar, dafs sie beim kritischen Punkte nicht gleich Null, sondern sogar relativ beträchtlich ist.

Die Molekularoberfläche finden Ramsay und Shields nach dem Vorgange von Eötvös unter der Voraussetzung, dafs die Moleküle an der Oberfläche ebenso dicht sind wie im Inneren, proportional der Gröfse $V^{2/3}$, wenn V das Volumen eines Grammmoleküls der Flüssigkeit bedeutet (und somit der Gröfse V in Gleichung (1) vollkommen entspricht); denn die Oberfläche einer in einem cubischen Gefäfse enthaltenen Flüssigkeit ist offenbar das Quadrat der Linie, die die Cubikwurzel aus dem Inhalte darstellt. Man erhält so aus (2)

$$(3) \quad \gamma V^{2/3} = k\tau.$$

Zur Prüfung der Gleichung (3) wurde mittelst äufserst sinnreich construirter Apparate, welche auf der Messung von Steighöhen in Capillaren beruhen, die schwierige Aufgabe gelöst, die Oberflächenspannung[1]) bis in die unmittelbare Nähe des kritischen Punktes genau zu bestimmen; es ergab sich, dafs die gemessene Oberflächenspannung vom kritischen Punkte abwärts anfänglich nicht proportional, sondern bedeutend langsamer als proportional abnimmt; erst von einem Punkte an, der erheblich (30 bis 40°) unter der kritischen Temperatur liegt, erfolgt der Abfall linear, und zwar ist der Temperaturcoëfficient so, als ob bereits circa 6° unterhalb der kritischen die Oberflächenspannung gleich Null wäre; es ist also anstatt (3) zu setzen:

$$(4) \quad \gamma V^{2/3} = k(\tau - 6).$$

Gleichung (4) gilt also erst von einer Temperatur an abwärts, die circa 35° unter der kritischen liegt. Im Sinne der oben gemachten Bemerkung könnte man dies Verhalten so deuten, dafs

[1]) Die Autoren erhalten so offenbar anstatt der Oberflächenenergie der Flüssigkeit, auf die es allein ankommt, die Differenz der Oberflächenenergien von Flüssigkeit und Dampf, d. h. die scheinbare Oberflächenspannung der Flüssigkeit.

man erst 35° unterhalb der kritischen die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bestimmt, während oberhalb die Dichte des gesättigten Dampfes so grofs wird, dafs er eine merkliche Oberflächenspannung erhält, in Folge wovon Ramsay und Shields bei ihrer Versuchsanordnung eine kleinere Spannung messen, als die wahre der Flüssigkeit beträgt.

Die Versuche von Ramsay und Shields stimmen nun mit denen von Eötvös darin überein, dafs in der That k eine von der Natur der Flüssigkeit nahe unabhängige Gröfse ist, und zwar liegt der Werth dieser Constanten, wenn man γ in Dynen ausdrückt, bei 2,12; es ist dies zweifellos ein Ergebnifs von der allergröfsten Bedeutung. In manchen Fällen hat jedoch k andere, und zwar ebenfalls kleinere Werthe, wie ebenfalls schon Eötvös fand; hier handelte es sich aber um Flüssigkeiten, bei denen, wie z. B. bei Essigsäure aus ihrer Dampfdichte, von vornherein der Gedanke an eine Association der Moleküle bei der Verflüssigung nahe lag, und man kann daher versuchen, aus der Abweichung vom Normalwerthe den Grad der Association zu berechnen. Bezeichnet man mit n den Associationscoëfficienten, d. h. die Zahl der Moleküle, die sich im Mittel zu einem einzigen vereinigt haben, und beachtet, dafs

$$V = Mv$$

ist (M = Molekulargewicht, v = specifisches Volumen), so wird für Flüssigkeiten von normalem Verhalten ($n = 1$)

$$\gamma (Mv)^{2/3} = 2{,}12\,(\tau - 6);$$

findet aber eine Association von (durchschnittlich) n Molekülen zu einem Flüssigkeitsmoleküle statt, so wird

$$\gamma (nMv)^{2/3} = 2{,}12\,(\tau - 6),$$

worin also M die Molekulargröfse im Gaszustande bedeutet; n ist so zu bestimmen, dafs dieser Gleichung genügt wird, d. h. es wird

$$n = \left(\frac{2{,}12}{k}\right)^{3/2},$$

worin für k der für die betreffende Flüssigkeit gefundene Zahlenwerth einzusetzen ist.

Normale Werthe von k lieferten unter Anderem Schwefelkohlenstoff, Aethyläther, die untersuchten Ester, Benzol, Stickstoffperoxyd (= N_2O_4), Nickelcarbonyl und dergl.; auf Association deuteten die Versuche bei den Alkoholen (n = 2 bis 3,5), den Fettsäuren (n = 1,5 bis 3,5), Aceton ($n = 1{,}3$), Propionitril ($n = 1{,}6$), Nitroäthan ($n = 1{,}5$), Wasser (n = 2,3 bis 3,8).

Die Versuche von Eötvös und ihre Fortsetzung durch Ramsay und Shields eröffnen also wohl die Aussicht, dafs man das Molekulargewicht von Flüssigkeiten in ähnlicher Weise wird bestimmen können, wie es für Gase mit Hülfe ihrer Dichte, und für Lösungen mit Hülfe ihres osmotischen Drucks bereits möglich ist. Die sichere Erreichung dieses Zieles würde natürlich eine neue Phase in der Entwickelung unserer molekularen Anschauungen und daher einen Fortschritt von der gröfsten Wichtigkeit bedeuten.

Chemische Statik und Dynamik.

Mit Hülfe des Gesetzes der chemischen Massenwirkung und mit Hülfe der Sätze über die Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln oder zwischen Lösungsmittel und Dampfraum ist es möglich, die Gleichung der Reactionsisotherme in allen Fällen aufzustellen, in denen nur im gasförmigen Zustande oder in verdünnter Lösung befindliche Stoffe an dem chemischen Gleichgewichte theilnehmen. Von Nernst[1]) wurde nun gezeigt, dafs auch der Fall, dafs ein Lösungsmittel an der Reaction sich betheiligt, theoretisch einfach zu behandeln ist; durch thermodynamische Betrachtung nämlich läfst sich der Satz beweisen, dafs die active (d. h. chemisch wirksame) Masse eines Lösungsmittels bei constanter Temperatur seinem Dampfdruck proportional ist; da dieser bei verdünnten Lösungen nur sehr wenig von dem des reinen Lösungsmittels verschieden ist, so kann man unter diesen Umständen die active Masse des Lösungsmittels als constant ansehen. Die Annahme, dafs die verdünnten Lösungen stufenweise verschiedene Hydrate bilden, ist somit gänzlich hinfällig. Durch Zusatz indifferenter Stoffe wird bekanntlich die Dampfspannung des Lösungsmittels verringert, und dasselbe mufs daher von seiner chemischen Wirksamkeit gelten. Thatsächlich beobachtete Nernst, dafs Zusatz von Benzol oder Chloroform zu Amylen, welches Trichloressigsäure gelöst enthielt, die Grenze der Esterbildung zurückschob (s. w. u.). — Ein wichtiger Fall der Betheiligung des Lösungsmittels an chemischen Reactionen ist der der Hydrolyse, d. h. der Zerfall von Salzen in Säure und Basis unter Aufnahme der Elemente des Wassers; die Theorie dieser Erscheinung läfst sich jetzt daher vollständig entwickeln.

Eine Prüfung des obigen Satzes bezweckte eine von Nernst mit Hohmann[2]) gemeinschaftlich ausgeführte Experimentaluntersuchung. Wie Konowalow[3]) nachgewiesen hat, handelt es sich

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 345 (1893) — [2]) Ibid. S. 352. — [3]) Ibid. 2, 6, 380 (1888).

bei der Einwirkung von Säuren auf Amylen (Trimethyläthylen) um ein Gleichgewicht, indem die Esterbildung nach dem Schema, z. B.



$$CH_3COOH + C_5H_{10} = CH_3COO(C_5H_{11}),$$

nie vollständig ist; doch geht die Reaction mit merklicher Geschwindigkeit nur bei Gegenwart freier Säure vor sich, die katalytisch beschleunigend wirkt. Das Massenwirkungsgesetz ist auf diese Reaction bereits von Konowalow anzuwenden versucht worden, jedoch nicht ganz zutreffend. Nach Nernst und Hohmann verlangt die Theorie die Constanz des Ausdrucks:

$$\frac{(a - x)(1 - x)}{x V} = const.,$$

worin x den gebildeten Ester bedeutet, wenn ein Molekül Säure auf a Moleküle Amylen einwirkt; V ist das Volumen des Reactionsgemisches. Diese Formel findet sich sowohl bei Berechnung der älteren Versuche Konowalow's, wie auch der neueren ausgedehnten Versuchsreihen der Autoren bestätigt; innerhalb eines weiten Concentrationsintervalles stimmten die gefundenen mit den beobachteten Estermengen überein. Die Mehrzahl der Versuche wurde bei 100° angestellt, indem die in Glasröhren eingeschmolzenen Mischungen von Amylen und Säure tage- oder wochenlang bis zum Eintritte des Gleichgewichtes erhitzt wurden.

Bei grofsem Ueberschusse an Amylen kann man in obiger Formel x gegen a vernachlässigen und ferner V proportional a setzen, dann folgt:

$$\frac{1 - x}{x} \text{ und somit auch } x = const,$$

d. h. die gebildete Estermenge wird unabhängig von der hinzugesetzten Menge Amylen. Man kann also nicht, wie man wohl glauben möchte, die Esterbildung beliebig weit treiben dadurch, dafs man sehr viel Amylen anwendet. Gegen diese, bei oberflächlicher Betrachtung einleuchtende Annahme spricht sowohl die Theorie, als auch die Erfahrung; es bildete sich nur unwesentlich mehr Ester, als z. B. anstatt 5 Mol. 14 Mol. Amylen auf 1 Mol. Trichloressigsäure einwirkten. Erst bei sehr grofsen Verdünnungen wird, höchst wahrscheinlich jedoch in Folge secundärer Störungen durch Verunreinigungen, alle Säure verbraucht.

Die Anwendung der obigen Formel setzt voraus, dafs die reagirenden Substanzen sämmtlich normale Molekulargröfse besitzen, was nach den Messungen, die Nernst und Hohmann theils mit Anwendung der Raoult'schen Methoden, theils durch Benutzung des Vertheilungssatzes ausführten, thatsächlich der Fall ist. Nun

besitzen aber Säuren bekanntlich, in Benzol gelöst, die doppelte der normalen Molekulargröſse. Die Theorie verlangt für diesen Fall, daſs der Ausdruck

$$\frac{a-x}{x}\sqrt{\frac{1-x}{V}} = const.$$

constant sein muſs, was die Verfasser durch zahlreiche Messungen bestätigten. Es ist somit der sichere Nachweis geführt, daſs die nach Raoult bestimmten Molekulargewichte auch für die Reactionsfähigkeit maſsgebend sind.

Beim Vergleiche verschiedener Säuren zeigte sich, daſs für die Einwirkung auf Amylen der Werth ihrer Affinitätsconstanten (gemessen nach Ostwald) deutlich bestimmend ist. — Der Reactionsverlauf lieſs sich befriedigend auf Grund des Massenwirkungsgesetzes unter der Annahme berechnen, daſs freie Säure proportional dem Quadrate ihrer Concentration sowohl auf die Bildung, als auf den Zerfall des Esters katalytisch beschleunigend wirkt.

Von weiteren Untersuchungen über den Verlauf und das Gleichgewicht chemischer Umsetzungen sei erwähnt, daſs Bodenstein[1]) sehr eingehend die Bildung und Zersetzung des Jodwasserstoffs studirt hat. Die Einzelheiten der theilweise ungemein schwierigen Messungen können hier nicht besprochen werden; besonders wurde auf Reinheit der untersuchten Gase gröſstes Gewicht gelegt. Für Jodwasserstoff von Atmosphärendruck fand Bodenstein bei den darüber stehenden Temperaturen folgende Grenzwerthe der Zersetzung in Wasserstoff und Jod:

t:	290°	310°	320°	340°	350°	394°	448°	518°
Zersetzter HJ:	0,1637	0,1669	0,1601	0,1706	0,1763	0,1957	0,2143	0,2363

Die einzelnen Werthe sind das Mittel aus unter einander sehr befriedigend stimmenden Werthen. Bemerkenswerth ist, daſs bei ca. 320° ein Minimum liegt; dies ist in Uebereinstimmung mit thermochemischen Erwägungen, wonach daselbst die Reactionswärme gleich Null wird.

Für die Zersetzungsgeschwindigkeit genügte ziemlich gut die Formel

$$\frac{dx}{dz} = C(1-x) - C'\frac{x^2}{y},$$

worin x die zur Zeit z zersetzte Jodwasserstoffmenge und C und C' die Reactionsconstanten bedeuten. Dasselbe gilt für die Bildungsgeschwindigkeit der Verbindung. Sehr auffallende Resultate erhielt Bodenstein, als er den Einfluſs des Druckes auf den

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 56 (1894). Vergl. auch V. Meyer und Bodenstein, Ber. d. d. chem. Ges. 26 (1893), 1146.

Gleichgewichtszustand untersuchte; die Zersetzung stieg mit dem Drucke, und zwar besonders stark bei niedrigeren Temperaturen. Nach dem Gesetze der Massenwirkung sollte, vorausgesetzt natürlich, dafs keine störenden Nebenreactionen sich abspielen, der Druck ohne Einflufs auf das schliefsliche Gleichgewicht sein. (Thermodynamisch ist obiges Resultat dahin zu deuten, dafs bei Zersetzung des Jodwasserstoffs sein Volum nicht constant bleibt, sondern abnimmt, was z. B. durch Bildung von Molekülen der Formel HJ_3, die im gelösten Zustande bereits sicher nachgewiesen ist, sich vielleicht erklären liefse; doch liegen, soviel dem Referenten bekannt, noch keine Versuche nach dieser Hinsicht vor.)

Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol handelt eine Arbeit von J. B. Cain[1]); bei Zimmertemperatur geht die Reaction so langsam vor sich, dafs Gemische von Salzsäure und Alkohol ihren Titer wochenlang unverändert behalten; bei 80 bis 100° geht sie mit gut mefsbarer Geschwindigkeit vor sich. Die Reaction ist umkehrbar, indem Gemische von Aethylchlorid und Wasser Salzsäure und Alkohol bilden.

Die über den Geschwindigkeitsverlauf angestellten Versuche ergaben, dafs Zusatz von Alkohol und von Wasser verzögernd wirkt; ebenso wirkt Chloräthyl, jedoch ist dessen Einflufs auffallend gering. Eine Berechnung seiner Resultate vom Standpunkte der chemischen Kinetik hat Cain nicht angestellt.

Der Gleichgewichtszustand in seiner Abhängigkeit vom Mengenverhältnisse der reagirenden Componenten wurde bei 99° für eine Anzahl Mischungen bestimmt; die Erhitzungsdauer betrug in der Regel 100 bis 300 Stunden. Das Gesetz der chemischen Massenwirkung verlangt für diesen Fall

$$\frac{\text{Alkohol} \times \text{Salzsäure}}{\text{Chloräthyl} \times \text{Wasser}} = const.$$

Die Prüfung dieser Beziehung findet sich in der nachfolgenden Tabelle, in welcher die Zahlen der drei ersten Columnen die angewandten Aequivalente bezeichnen:

C_2H_6O	HCl	H_2O	Const.	Grenze	
				gefunden	berechnet
100	39,06	0	8,05	93,35	93,61
100	36,10	0	8,16	94,07	94,24
100	53,68	199,5	10,09	72,22	69,17
100	46,76	139,58	8,80	76,35	75,71
100	39,06	43,73	8,04	87,22	87,68
100	39,06	83,71	7,49	81,52	83,07

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 751 (1893).

Der Werth der Constanten liefert im Mittel 8,44; mit diesem Mittelwerthe sind die in der letzten Columne bezeichneten Grenzwerthe berechnet. Wenn äquivalente Mengen von Alkohol und Säure auf einander wirken, so würden rund 75 Proc. von der Säure umgesetzt werden, und es wirkt also Salzsäure, wie zu erwarten, viel stärker als die organischen Säuren auf Alkohol ein.

Bekanntlich explodirt Phosphorwasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff spontan nur bei hinreichend kleinen Drucken; da dies Resultat im Widerspruche mit der chemischen Kinetik zu stehen scheint, wonach mit der Verdünnung eines Gasgemisches die Reactionsgeschwindigkeit und demgemäfs auch die Explosionsfähigkeit abnehmen sollte, so wurde die Erscheinung von van de Stadt[1]) näher untersucht. Es zeigte sich zunächst, dafs die Oxydation des Phosphorwasserstoffs in zwei Phasen vor sich geht, indem theilweise eine Oxydation zu PO_3H_3, theilweise zu PO_2H stattfindet. Eine genaue Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit liefs sich nicht ausführen, indem sie unter sonst gleichen Versuchsbedingungen stark wechselte, was sich wenigstens zum Theil aus der hemmenden Wirkung erklärt, die Spuren von Wasser auf jene ausüben. Arbeitet man mit ganz trockenen Gasen, so tritt spontane Verbrennung auch bei sehr geringen Drucken ein; eine untere Explosionsgrenze, die man früher zu finden geglaubt hat, existirt also nicht. Oberhalb 0,1 Atmosphäre hört die spontane Explosionsfähigkeit auf, wie bereits von van't Hoff gefunden wurde. Eine besonders grofse Reactionsgeschwindigkeit geht der Explosion sicher nicht voraus, und sie scheint daher durch zwar noch unbekannte, aber höchst wahrscheinlich fremdartige Einflüsse hervorgerufen zu werden. — Von Carrara[2]) wurde die Geschwindigkeit der Bildung von Triäthylsulfinjodid untersucht, welche der Gleichung



$$S(C_2H_5)_2 + JC_2H_5 = S(C_2H_5)_3J$$

gehorcht und deren Verlauf sich befriedigend unter der Annahme berechnen liefs, dafs die Geschwindigkeit in jedem Augenblicke dem Producte der Concentrationen der beiden reagirenden Componenten proportional sei.

Bekanntlich kann in einer unterkühlten Flüssigkeit die Krystallisation durch Einsäen von Krystallen hervorgerufen werden; die interessante Frage, mit welcher Geschwindigkeit die Krystallisation sich in der Flüssigkeit verbreitet, wurde von B. Moore[3]) näher untersucht. Es wurde nämlich die Zeit gemessen, während der die durch ein Krystallfragment eingeleitete Krystallisation in unterkühltem Eisessig oder Phenol, das

---

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 322 (1893). — 2) Chem. Centralbl. 1894, 1, 459; Accad. dei Lincei [5] 2, II, 407. — 3) Zeitschr. f. phys. Chem. 12 (1893), 545.

sich, umgeben von einem Bade von constanter Temperatur, in einem U-Rohre befand, von einer Marke zu einer zweiten fortschritt. Für Eisessig ergaben sich z. B. folgende Zahlen:

t	*v*	*t*	*v*
3,1	4,40	7,1	10,77
4,1	6,18	8,1	12,31
5,1	7,69	9,1	13,51
6,1	9,33	10,1	14,45

Die Temperaturen *t* bedeuten den Grad der Unterkältung, die Geschwindigkeit *v* die Fortpflanzung der Krystallisation in Centimetern pro 100 Secunden. Aehnlich waren die mit Gemischen von Phenol und Wasser erhaltenen Resultate, die jedoch erheblich niedrigere Werthe von *v* liefern. Gemische haben eine kleinere Geschwindigkeit, als reine Substanzen. In allen Fällen stieg die Geschwindigkeit mit dem Grade der Unterkältung, nahm aber langsamer ab als diese, so dafs es aussieht, als ob sie einem Maximum zustrebte. Es ist denkbar, dafs bei sehr starker Ueberkältung die Geschwindigkeit wieder abnehmen und auf Null sinken würde, so dafs eine Substanz im Zustande einer plastischen Masse, wie Glas oder Pech, resultiren würde; doch liefs sich dies nicht experimentell prüfen, weil nach einer stärkeren Ueberkältung bei allen untersuchten Substanzen spontane Krystallisation eintrat.

Die elektrolytische Dissociation.

Bekanntlich besteht eine unmittelbare Folge aus der Annahme, dafs viele Stoffe in wässeriger Lösung vollständig in die Ionen gespalten sind, darin, dafs die Eigenschaften solcher Stoffe in verdünnter Lösung sich additiv zusammensetzen müssen aus denen der positiven und denen der negativen Ionen (vergl. auch dies Jahrbuch 1891, S. 31 und 32). Diese Forderung der Theorie wurde im vergangenen Jahre speciell für die Farbe und für das optische Drehungsvermögen geprüft.

Magnanini[1]) glaubte gefunden zu haben, dafs die violursauren Salze in wässeriger Lösung gefärbt, die Violursäure selber jedoch farblos sei; da nun die Säure selber nicht unerheblich dissociirt ist, also das Ion der Violursäure in merkbarer Menge enthält, so müfsten ihre Lösungen ebenfalls, wenn auch schwach, gefärbt sein, wenn wirklich die gleiche Färbung der Salze durch das gleiche Violursäure-Ion, das sie enthalten, bedingt sein soll. Da hier also ein offenbarer Widerspruch mit der Theorie vorzuliegen schien,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 56 (1893).

so wurden die Versuche Magnanini's unmittelbar darauf von Julius Wagner[1]) geprüft und im Gegensatze zu Magnanini nicht nur eine deutliche Färbung der Violursäure constatirt, sondern auch durch colorimetrische Untersuchungen nachgewiesen, dafs die Färbung auch quantitativ den aus dem Dissociationsgrade der Säure zu berechnenden Betrag besitzt. Fügt man eine starke Säure hinzu, so wird die Dissociation der Violursäure als einer schwachen Säure bekanntlich zurückgedrängt; gleichzeitig verschwand, wie theoretisch vorherzusehen, die Färbung, so dafs auch dieser Fall nunmehr endgültig zu Gunsten der Theorie erledigt sein dürfte. — Die festen Salze der Violursäure weisen im Gegensatze zu ihren verdünnten Lösungen aufserordentlich verschiedene Färbung auf, was Wagner sehr anschaulich durch eine beigegebene Farbentafel verdeutlicht.

Auf die optische Rotation angewandt, besagt obige Regel, dafs die Salze einer activen Säure oder einer activen Basis bei vollständiger Dissociation gleich stark drehen müssen, wenn sie in äquivalenten Lösungen untersucht werden; dasselbe gilt von den freien Säuren oder Basen, wenn sie hinreichend stark, d. h. in Lösungen von nicht zu geringer Concentration bereits weitgehend dissociirt sind. In der That ist ein solches Gesetz schon 1885 von Oudemans empirisch gefunden worden; H. Hädrich[2]) hat die Frage von den durch die Theorie gelieferten allgemeineren Gesichtspunkten eingehender geprüft und zunächst constatirt, dafs Gleichheit der Drehungen von äquivalenten Lösungen der Salze des Morphiums, Chinins u. s. w. nur bei grofser Verdünnung eintritt; bei gröfseren Concentrationen drehen die Salze etwas verschieden, weil hier auch die Drehung der nicht gespaltenen Moleküle mit in Betracht kommt. Auch war vorherzusehen, dafs bei hydrolytischer Dissociation (Spaltung des Salzes in Basis und Säure) scheinbare Ausnahmen von der obigen Regel eintreten können, wofür ebenfalls einige Beispiele erbracht wurden. Auch von A. Binz[3]) und G. Carrara[4]) sind eine Anzahl Belege dafür mitgetheilt worden, dafs stark dissociirte Lösungen der Salze optisch activer Radicale gleich stark drehen.

Magnanini[5]) hat seine bereits früher (dies Jahrbuch 1892, S. 30) erwähnten Forschungen über den Einflufs, den die an sich so gut wie nicht leitende Borsäure auf die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von organischen Säuren ausübt, fortgesetzt und ist zu folgenden Regeln gelangt:

1. Zusatz von Borsäure zu wässerigen Lösungen organischer

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 314 (1893). — [2]) Ibid. S. 476. — [3]) Ibid. S. 723. — [4]) Gazz. chim. 23 [2], 587; Chem. Centralbl. 1894, 1, 2. — [5]) Gazz. chim. 23 [1], 197 (1893).

Säuren, die keine Hydroxylgruppe enthielten, bewirkte in den zahlreichen untersuchten Fällen keine Aenderung der Leitfähigkeit.

2. Zusatz von Borsäure zu wässerigen Lösungen von fetten Oxysäuren, welche wenigstens ein Alkoholhydroxyl in der α-Stellung zur Carboxylgruppe, und von aromatischen Oxysäuren, welche wenigstens ein Phenolhydroxyl in o-Stellung enthalten, bewirkt stets eine Zunahme der Leitfähigkeit. Es rührt dies daher, dafs die erwähnten Oxysäuren mit der Borsäure ein complexes Molekül bilden, das sich theilweise elektrolytisch spaltet.

3. Befindet sich das Hydroxyl bei den fetten oder aromatischen Oxysäuren in anderen Stellungen zum Carboxyl, als den oben erwähnten, so findet im Allgemeinen keine Vermehrung der Leitfähigkeit statt. Bei einigen aromatischen Säuren jedoch, die viele Hydroxylgruppen enthielten, von denen wenigstens zwei zu einander in o-Stellung sich befanden, war allerdings eine Erhöhung der Leitfähigkeit zu bemerken, die aber nur klein war im Vergleich zu den Säuren der Gruppe 2.

Diese Gesetzmäfsigkeiten dürften bei der Einfachheit der Messungen, die zu ihrer Prüfung erforderlich sind, bisweilen vortheilhaft praktische Verwendung zur Entscheidung von Constitutionsfragen finden können.

Von Arrhenius[1]) ist die Neutralisationswärme einer Anzahl Säuren aus der Dissociationswärme des Wassers, der Säure, der Basis und des Neutralsalzes ermittelt, welch letztere drei thermodynamisch aus der Aenderung des Dissociationsgrades mit der Temperatur berechnet worden sind. Obwohl die Uebereinstimmung mit der Erfahrung gut war, hat man doch keine sichere Gewähr für die Richtigkeit der Dissociationswärmen der gelösten Stoffe, weil sie einen nur sehr kleinen Beitrag zur beobachteten Neutralisationswärme liefern. Petersen[2]) hat daher die Dissociationswärmen einiger Säuren direct dadurch zu messen gesucht, dafs er ihre Verdünnungswärme und die Wärmeentwickelung bei der Einwirkung der Säure auf ihr Neutralsalz bestimmte. (Leider hat er nicht den unstreitig sichersten Weg eingeschlagen, nämlich die Wärmeentwickelung beim Zusatze einer starken Säure zum Salze einer schwachen Säure bestimmt, die fast glattauf die Dissociationswärme liefert.)

Die Verdünnungswärme wurde im Mischungscalorimeter gemessen und andererseits theoretisch aus dem Producte der von Arrhenius angegebenen Dissociationswärmen mit der Zunahme des Dissociationsgrades in Folge der Verdünnung berechnet. Die

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 96 (1889); 9, 339 (1892). — [2]) Ibid. 11, 174 (1893).

nachfolgenden Zahlen beziehen sich auf eine Verdünnung von 2 bis auf 8 Liter.

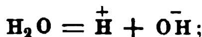
	Verdünnungswärmen berechnet	Verdünnungswärmen gefunden
H_3PO_2	663 Cal.	713 Cal.
$CCl_2H.COOH$	596 „	459 „
H_3PO_4	219 „	115 „
HF	116 „	111 „
HCl	43 „	80 „
HNO_3	38 „	74 „
HBr	24 „	35 „
$C_2H_4(COOH)_2$	— 6 „	— 59 „

In Anbetracht der Unsicherheiten der Messung so geringfügiger Wärmemengen und der Unsicherheiten in der Berechnung des Dissociationsgrades ist der Parallelismus beider Zahlenreihen auffallend gut. — Fügt man eine schwache Säure zu einem ihrer Salze (z. B. Na-Salz), so geht der Dissociationsgrad der Säure stark zurück, während der des Salzes nur unbedeutend sich ändert. Es zeigte sich auch hier, dafs in den Fällen, wo die Theorie eine merkbare Wärmetönung vorhersehen liefs, eine solche stattfand, und zwar ungefähr in dem erwarteten Grade.

Die elektrolytische Dissociation des Wassers.

Die elektrolytische Dissociation des reinen Wassers hat im vergangenen Jahre eine Anzahl Forscher auf höchst mannigfachen Wegen zu ermitteln gesucht; obwohl es sich hier um eine Gröfse handelte, die wegen ihrer Kleinheit der Messung fast unnahbar schien, so sind die Ergebnisse doch von überraschender Uebereinstimmung, und es mögen daher in diesem Capitel die betreffenden Arbeiten als ein seltenes Beispiel dafür zusammengestellt werden, wie eine gute Theorie eine Reihe scheinbar sehr verschiedenartiger Erscheinungen aufs Innigste mit einander zu verknüpfen vermag.

Unter der elektrolytischen Dissociation des Wassers versteht man die Spaltung des Moleküls in seine beiden Ionen



$$H_2O = \overset{+}{H} + O\overset{-}{H};$$

die Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung auf diesen Fall lehrt, dafs das Product der Concentrationen C_1 von Wasserstoffionen und C_2 von Hydroxylionen constant sein mufs, gleichgültig, welche Stoffe darin gelöst sind, wenn wir die active Masse des Lösungsmittels als constant annehmen. Bezeichnet also C_0 die Concentration der Ionen in reinem Wasser (d. h. ohne Gegenwart von anderweitigen Ionen), woselbst natürlich $C_1 = C_2$ wird, so mufs

$$C_1 C_2 = C_0^2$$

sein (genauer ist nach S. 22 obiges Product bei constanter Temperatur dem Dampfdrucke der Lösung proportional zu setzen). — Aus der Dissociationswärme des Wassers, die ja bekanntlich gleich der Wärmeentwickelung bei Neutralisation einer starken Basis durch eine starke Säure ist, läfst sich ferner thermodynamisch berechnen, dafs die Dissociation C_0 des reinen Wassers bei 18° um 4 Proc. pro Grad Temperaturerhöhung zunimmt.

Von Friedrich Kohlrausch wurde schon vor längerer Zeit nachgewiesen, dafs Wasser um so schlechter leitend wird, je sorgfältiger man es reinigt. Der kleinste Werth, den Kohlrausch[1]) bei im Vacuum destillirtem Wasser beobachtete, betrug $0{,}25 \times 10^{-10}$ bei 18 Grad. Nimmt man an, dafs dieses Wasser thatsächlich rein gewesen ist, d. h. dafs die beobachtete Leitfähigkeit von den Ionen des Wassers, dem positiv geladenen Wasserstoffion und dem negativ geladenen Hydroxylion, herrührt, so berechnet sich die Concentration dieser Ionen aus ihrer bekannten Leitfähigkeit zu $0{,}6 \times 10^{-6}$ g-Ion, d. h. es wäre 1 g Ionenwasserstoff in ungefähr zwei Millionen Liter Wasser enthalten. Diese Berechnung liefert natürlich nur eine obere Grenze, da das Wasser von Kohlrausch sicherlich noch nicht völlig rein gewesen ist. Zur Orientirung sei übrigens bemerkt, dafs das im chemischen Sinne reine (destillirte) Wasser in der Regel 20- bis 40mal besser leitet.

Zu einer directen Bestimmung der Dissociation des Wassers gelangte zuerst Ostwald[2]), und zwar geschah sie aus der elektromotorischen Kraft der Kette

mit H_2 beladenes Pt | Salzsäure | Natron | mit H_2 beladenes Pt;

die beiden Elektroden dieser Kette sind umkehrbar bezüglich der Wasserstoffionen, und die elektromotorische Kraft dieser Kette beruht demnach wesentlich auf der Concentrationsdifferenz der Wasserstoffionen in den Lösungen, die die beiden Elektroden bespülen. Es ist daher auf diese Kette die Theorie von Nernst[3]) betreffs der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen anwendbar (vergl. auch folgendes Capitel). Die elektromotorische Kraft der Kette berechnet sich hiernach bei der absoluten Temperatur T zu

$$E = 0{,}860\ T\, ln\, \frac{c_1}{c_2} \times 10^{-4} \text{ Volt},$$

worin c_1 und c_2 die Concentration der Wasserstoffionen an den beiden Elektroden bedeuten. Experimentell fand Ostwald E zu 0,7 bis 0,75 Volt; da die Concentration c_1 der Wasserstoffionen in der Säurelösung, die ebenso wie die Basislösung in normaler Concentration verwandt wurde, bekannt ist, so kann man aus oben

[1]) Wied. Ann. 24, 48 (1884). — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 521 (1893). — [3]) Ibid. 4, 129 (1889).

stehender Formel die Concentration c_2 der Wasserstoffionen in der Basis berechnen, und da ferner das Product von Wasserstoff- und Hydroxylionen constant ist, so kann man auch die Dissociation des reinen Wassers berechnen (S. 30). Ostwald findet auf diesem Wege die Dissociation von reinem Wasser zu 0,9 bis $0,23 \times 10^{-6}$; bald darauf stellte Arrhenius[1]) die gleiche Berechnung an, benutzte jedoch dazu experimentelle Daten von Le Blanc[2]), die zu dem Werthe von $E = 0,773$ Volt führten.

Die obigen Zahlen bedürfen aber einer Correction, die die erhaltenen Zahlenwerthe stark verändert. Ostwald sowohl wie Arrhenius vernachlässigten die elektromotorischen Kräfte, die an den Grenzflächen von Säure und Basis wirken und deren Betrag sich sicher (dies Jahrbuch 1891, S. 60) berechnen läfst. Referent findet ihn zu 0,066 Volt, und zwar ist dieser Werth zu dem beobachteten zu addiren, weil die elektromotorische Kraft an den Grenzflächen von Säure und Basis der Gesammtkraft der Kette entgegenwirkt. Setzen wir E im Mittel gleich 0,74 Volt, so wird

$$0,74 + 0,066 = 0,806 = 0,860\ Tln \frac{c_1}{c_2} \times 10^{-4},$$

woraus sich die Dissociation des Wassers zu

$$C_0 = 0,8 \times 10^{-7} \text{ bei } 19^0 \text{ und somit } 1,0 \times 10^{-7} \text{ bei } 25^0$$

berechnet, wenn man $T = 273 + 19$ und c_1, die Concentration der Wasserstoffionen in einer normalen Salzsäurelösung, und diejenige c_2 der Hydroxylionen in einer normalen Natronlösung zu je 0,8 annimmt.

Einen zweiten Weg zur Bestimmung von C_0 lieferte das Studium der „hydrolytischen Dissociation“; aufser dem Zerfall in die Ionen findet man bei Salzen schwacher Basen oder schwacher Säuren auch den in freie Basis und in freie Säure, d. h. die sogenannte hydrolytische Dissociation. Von Walker[3]) ist der Grad dieses Zerfalls für eine Reihe Salze schwacher Basen in der Weise gemessen worden, dafs er aus der Geschwindigkeit, mit der die Lösungen Methylacetat in Alkohol und Säure katalytisch spalteten, auf die Menge freier Säuren schlofs. Shields[4]) bestimmte neuerdings aus der Geschwindigkeit, mit welcher Aethylacetat verseift wurde, die Menge freier Basis, die in den Lösungen von Salzen schwacher Säuren vorhanden war; während die Katalyse der Ester ein Reagens auf freie H-Ionen bildet, ist die Geschwindigkeit der Verseifung direct der Menge freier OH-Ionen proportional.

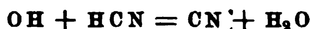
---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 805 (1893). — [2]) Ibid. 8, 314 (1891). — [3]) Ibid. 4, 319 (1889). — [4]) Ibid. 12, 167 (1893).

Der Grad der hydrolytischen Dissociation ergab sich so für die folgenden Salze in $^1/_{10}$ normalen Lösungen bei 25°:

Kaliumcyanid	1,12 Proc.
Natriumcarbonat	3,17 „
Kaliumphenolat	3,05 „
Borax	0,5 „
Natriumacetat	0,008 „

Von der Menge des hinzugefügten Esters war, wie zu erwarten, der Grad der hydrolytischen Dissociation unabhängig, mit der Concentration des Salzes variirt er bei wenig hydrolysirten Salzen proportional der Quadratwurzel aus der Concentration. Letzteres Resultat ist eine unmittelbare Folge des Gesetzes der Massenwirkung; da nämlich in obigen Fällen die Basis sehr stark, die Säure sehr schwach ist, so geht die Reaction wesentlich nach dem Schema, z. B.



$$\mathrm{OH} + \mathrm{HCN} = \mathrm{CN} + \mathrm{H_2O}$$

vor sich, und da die Mengen freier Säure und Basis einander gleich sind, die Menge des Wassers aber als constant angesehen werden kann, so liefert das Gesetz der Massenwirkung:

$$\frac{\text{Säure} \times \text{Basis}}{\text{Salz}} = \text{const. oder Basis proportional } \sqrt{\text{Salz}};$$

d. h. der Grad der Hydrolyse ist der Quadratwurzel aus der Concentration des unzersetzten Salzes proportional, welche letztere Gröfse bei geringfügiger Hydrolyse von der Gesammtconcentration des Salzes nur wenig verschieden ist.

Am wenigsten ist von den untersuchten Salzen Natriumacetat hydrolysirt, weil Essigsäure die stärkste der in obigen Salzen enthaltenen Säuren ist. Die Dissociation dieser Säure ist aus ihrer elektrischen Leitfähigkeit wohl bekannt, und man vermag daher aus der Menge freier Essigsäure, die eine Lösung von Natriumacetat enthält, die der freien Wasserstoffionen zu berechnen; ebenso läfst sich aus der Menge freien Natrons auch die Menge freier Hydroxylionen finden, und somit liefert die Beobachtung von Shields über die Hydrolyse des Natriumacetats ein Mittel zur Bestimmung der Concentrationen C_1 und C_2 von Wasserstoff- und Hydroxylionen, die neben einander existenzfähig sind, und somit einen neuen Weg zur Bestimmung der Dissociation des Wassers. Shields selber hat seine Beobachtungen nicht nach dieser Seite verwendet; Arrhenius (l. c.) findet aus seinen Zahlen

$$C_0 = 1{,}1 \times 10^{-7} \text{ bei } 25^0.$$

Dabei wurde die Dissociationsconstante der Essigsäure zu $1{,}81 \times 10^{-5}$ und der Dissociationsgrad des Natriumacetats in 0,1 normaler Lösung zu 0,84, diejenige der Natronlauge bei gleicher Concentration zu 0,92 angenommen.

Auf einem dritten Wege gelangte Wijs[1]) zur Bestimmung der Dissociation des Wassers, und zwar mit Hülfe der Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat durch reines Wasser. Dieser Vorgang verläuft offenbar folgendermafsen. Denkt man sich den Ester in reines Wasser gebracht, so wird in Folge der verseifenden Wirkung der Hydroxylionen Essigsäure und Methylalkohol gebildet werden:



$$CH_3CO—O—CH_3 + H\,OH = CH_3CO—O—H + CH_3O—OH.$$

Die gebildete Essigsäure wird sich nun aber elektrolytisch spalten und Wasserstoffionen bilden:



$$CH_3CO—O—H = CH_3CO—O— + H,$$

die die Dissociation des Wassers zurückdrängen, und es wird also die Zahl der Wasserstoffionen wachsen und die der Hydroxylionen abnehmen. Nun besitzen aber auch die Wasserstoffionen die Fähigkeit der Verseifung, wenn auch in bedeutend geringerem Mafse, wie die Hydroxylionen; der Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeit durch Säuren und Alkalien lehrt nämlich, dafs jene ungefähr 1400 mal so langsam verseifen, wie letztere. Somit führen diese Erwägungen zu dem Resultate, dafs anfänglich die Verseifungsgeschwindigkeit von in reinem Wasser gelöstem Methylacetat wegen Abnahme der Hydroxylionen schnell abnehmen mufs, dafs sie später aber, nachdem viel Essigsäure frei geworden ist, wieder ansteigen wird, weil die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen dann einen grofsen Betrag erreicht. Es mufs also ein Minimum der Verseifungsgeschwindigkeit geben, und zwar mufs dies, wie die strenge mathematische Analyse lehrt, an dem Punkte liegen, wo die Concentration der Wasserstoffionen 1400 mal so grofs ist, wie die der Hydroxylionen, und ferner läfst sich berechnen, dafs die Minimumsgeschwindigkeit 18,6 mal kleiner ist, als die Anfangsgeschwindigkeit.

Zur experimentellen Prüfung dieser Verhältnisse wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit des Esters durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit messend verfolgt; thatsächlich zeigte sich im Sinne der Theorie, dafs die Reactiongeschwindigkeit anfänglich abnahm, ein Minimum erreichte, um dann wieder anzusteigen. Für die Berechnung der elektrolytischen Dissociation des Wassers ist die Minimumsgeschwindigkeit am günstigsten, und es ergiebt sich so die Dissociation des Wassers zu

$$C_0 = 1,2 \times 10^{-7} \text{ bei } 25^0.$$

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 514 (1893); Chem Centralbl. 1894, **1**, 313.

Stellen wir schliefslich die erhaltenen Zahlen zusammen, so finden wir aus

Leitfähigkeit . . . . . $C_0 < 0,6 \times 10^{-6}$ (Kohlrausch),
elektromotorischer Kraft $C_0 = 1,0 \times 10^{-7}$ (Ostwald),
Hydrolyse . . . . . . $C_0 = 1,1 \times 10^{-7}$ (Arrhenius-Shields),
Verseifung . . . . . . $C_0 = 1,2 \times 10^{-7}$ (Wijs);

sämmtliche Zahlen beziehen sich auf 25°; die bisherige Uebereinstimmung rechtfertigt die Hoffnung auf eine baldige genaue Festlegung des fraglichen Werthes. Seine aufserordentliche Kleinheit erklärt unter Anderem die bekannte Thatsache, dafs äquivalente Mengen von Säure und Basis sich so gut wie quantitativ zur Wasserbildung vereinigen, indem die freien Wasserstoffionen der ersteren und die freien Hydroxylionen der letzteren nur in der äufserst geringen Menge C_0 neben einander unverbunden existiren können.

Elektrochemie.

Im vergangenen Jahre ist eine gröfsere Reihe von Experimentaluntersuchungen angestellt worden, die eine Prüfung der von Nernst (S. 31) aufgestellten Theorie der galvanischen Stromerzeugung zum Gegenstande haben, und zwar speciell den Theil derselben, welcher die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Lösung zum Gegenstande hat. Hierfür hat Nernst folgende Formel ge geben; bezeichnet p den osmotischen Druck derjenigen Ionen in der Lösung, welche den Uebergang der Elektricität von der Elektrode zur Lösung vermitteln, und T die absolute Temperatur, so beträgt die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Lösung

$$\varepsilon = 0,860\ Tln\ \frac{p}{P} \times 10^{-4}\ \text{Volt};$$

darin bedeutet P eine der betreffenden Elektrode eigenthümliche Constante, die sogenannte „elektrolytische Lösungstension“. Je gröfser P ist, um so stärker ladet sich unter sonst gleichen Umständen die Elektrode negativ und die Lösung positiv.

Diese theoretisch abzuleitende Formel wurde bereits von Nernst selber in einer grofsen Anzahl von Fällen experimentell geprüft und bestätigt, und zwar hauptsächlich in der Weise, dafs z. B. Combinationen nach dem Schema

Silber | concentr. Silbersalz | verd. Silbersalz | Silber

untersucht wurden; sieht man von der meistens nicht beträchtlichen Potentialdifferenz zwischen concentrirtem und verdünntem Silbersalz

ab, bezüglich deren übrigens leicht zu corrigiren ist (S. 32), so wird die elektromotorische Kraft E einer derartigen Kette gleich der Differenz der an den beiden Elektroden wirkenden Kräfte, d. h.

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 0{,}860\, T \ln \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4} \text{ Volt.},$$

wenn p_1 und p_2 den osmotischen Druck der Silberionen an den beiden Elektroden bedeuten; denn die Silberionen sind es ja, die den Eintritt der Elektricität in die Lösung an dem negativen und ihren Austritt an dem positiven Pole der Kette vermitteln. Anstatt p_1 und p_2 kann man natürlich auch die damit proportionalen Concentrationen c_1 und c_2 der Silberionen einsetzen.

Es ist nun möglich, wie Ostwald[1]) zuerst bemerkte, die Concentration der Silberionen an dem einen Pole sehr klein dadurch zu machen, dafs man ein das Silber ausfällendes Salz an die eine Elektrode bringt, also Ketten nach dem Schema z. B.

Silber | Silbernitrat | Chlorkalium | Silber

combinirt. Die Chlorkaliumlösung wird durch Zusatz einer Spur Silbernitrat mit Silberionen gesättigt; zwischen die beiden Lösungen schaltet man zweckmäfsig, um daselbst die Ausfällung eines Niederschlages zu verhindern, eine dritte indifferente, z. B. eine Salpeterlösung, ein. Dann ist offenbar die Concentration der Silberionen an dem links stehenden Pole sehr grofs, an dem rechts stehenden sehr klein, und das Verhältnifs der beiden Concentrationen nimmt ungemein hohe Werthe an. Entsprechend fand Ostwald in diesem Falle und bei analogen Combinationen relativ beträchtliche elektromotorische Kräfte, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Silbernitrat (0,1 normal) gegen	Chlorsilber in Chlorkalium . .	0,51 Volt
„ „ „	Bromsilber in Bromkalium . .	0,64 „
„ „ „	Jodsilber in Jodkalium . . .	0,91 „
„ „ „	Natriumsulfid	1,36 „

Der Strom fliefst in allen diesen Combinationen natürlich in der Richtung von links nach rechts, weil das Silber in seiner Tendenz zur Ionenbildung rechts einen viel geringeren Gegendruck seitens der Silberionen findet wie links.

Wir können die obigen Erwägungen sogar quantitativ bestätigen[2]); die elektromotorische Kraft der ersten Kombination berechnet sich z. B. zu

$$E = R\, T \ln \frac{c_1}{c_2} = 0{,}0001979\, T \overset{10}{\log} \frac{c_1}{c_2},$$

wenn wir mit c_1 die Concentration der Silberionen im Silbernitrat, mit c_2 diejenige in der Chlorkaliumlösung bezeichnen. c_1 beträgt

[1]) Lehrb. d. allgem. Chem., 2. Aufl., 2, 882 (1893). — [2]) Nernst, Theoret. Chem. S. 569 (1893).

0,1 g-Ion pro Liter, da die Lösung von Silbernitrat 0,1 normal war; c_2 würde nach den Messungen von Kohlrausch und Rose (S. 16) bei 20° $1,1 \times 10^{-5}$ betragen, wenn kein Chlorkalium zugegen wäre; da letzteres in normaler Lösung befindlich ist, so sinkt die Löslichkeit nach den Gesetzen über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit gleichioniger Salze[1]) auf $(1,1 \times 10^{-5})^2 = 1,21 \times 10^{-10}$. Somit berechnet sich die elektromotorische Kraft der Kette zu

$$0,058\,(9 - \overset{10}{log}\,1,21) = 0,52 \text{ Volt},$$

was der directen Messung (0,51) hinreichend nahe kommt.

Ostwald wies gleichzeitig noch auf einen zweiten Weg hin, die Zahl der Silberionen in einer Lösung sehr klein zu machen, nämlich durch Zusatz eines Stoffes, der Silberionen zu addiren im Stande ist. Fügt man zur Lösung eines Silbersalzes z. B. Cyankalium, so bildet sich ein complexes Salz der Form $KAg(CN)_2$, dessen Ionen $\overset{+}{K}$ und $\overset{-}{Ag(CN)_2}$ sind, und es werden so die Silberionen fast vollständig aus der Lösung verschwinden. Auch in diesen Fällen sind nach den obigen Formeln entsprechend hohe elektromotorische Kräfte zu erwarten, und zwar um so höhere, je vollständiger die Anlagerung der Silberionen vor sich geht. In der That fand Ostwald für die nachstehenden Combinationen folgende elektromotorische Kräfte:

Silbernitrat (0,1 normal) gegen	Ammoniak . . .	0,54	Volt
" " "	Natriumthiosulfat	0,84	"
" " "	Cyankalium . .	1,31	"

Was vorstehend für Silber ausgeführt wurde, ist natürlich auf alle Metalle zu übertragen, die als Elektroden verwendbar sind; dies ist von Zengelis[2]) in grofsem Umfange gezeigt worden, der die elektromotorische Wirksamkeit der Metalle Kupfer, Blei, Nickel und Kobalt in mit Fällungsmitteln oder addirenden Substanzen versetzten Lösungen ihrer Salze untersuchte und in vielen Fällen nachweisen konnte, dafs die beobachteten Kräfte um so gröfser sind, je mehr durch den Zusatz die Concentrationen der Ionen des betreffenden Metalles heruntergedrückt werden.

Durch die gleichen Betrachtungen vermochte H. Brandenburg[3]) die schon seit längerer Zeit gemachte Beobachtung zu erklären, wonach die Kraft des Elementes



$$Zn \mid H_2SO_4 \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$$

durch Zusatz von Jodiden, Bromiden oder Chloriden erheblich heruntergedrückt wird; es erklärt sich dies daraus, dafs diese Zusätze die Concentration der $\overset{+}{Hg}$-Ionen in der Lösung vermindern, weil sie letztere

[1]) Vergl. dies. Jahrb. 1891, S. 36; 1892, S. 28. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 298 (1893). — [3]) Ibid. 11, 552 (1893).

zu addiren im Stande sind. Es wird dadurch entsprechend die Spannung des Quecksilbers gegen die Lösung vergröfsert und, da letztere der Gesammtkraft der Kette entgegenwirkt, so mufs diese abnehmen, wie es auch der Versuch erkennen liefs. Durch eine Reihe weiterer Versuche wurde gezeigt, dafs ganz allgemein solche Zusätze wirksam sind, die mit Quecksilber neue Atomcomplexe (Ionen oder Moleküle) zu bilden im Stande sind.

Die soeben dargelegten Anschauungen dürften gleichzeitig die vollständige Erklärung einer Reihe höchst merkwürdiger Beobachtungen enthalten, die Hittorf[1]) über die elektromotorischen Kräfte galvanischer Combinationen angestellt hat, und zwar ein wenig früher, als jene Anschauungen bekannt gemacht wurden; zweifellos hat jene Arbeit des genialen Mitbegründers der modernen Elektrochemie viel dazu beigetragen, die Aufmerksamkeit auf das scheinbar ganz anomale galvanische Verhalten der Metalle in gewissen Lösungen hinzuleiten. So wies bereits Hittorf auf die auffallend grofse Kraft der Kette


$$Ag \mid AgNO_3 \mid KNO_3 \mid KI \mid Ag$$

hin, sowie darauf, dafs man sie durch Ersatz von Cyankaliumlösung anstatt des Jodkaliums noch vergröfsern kann; die Spannung des Silbers ist gegenüber einer Cyankaliumlösung so grofs, dafs in der Combination


$$Ag \mid KCy \mid K_2SO_4 \mid CdSO_4 \mid Cd$$

das Silber positiv gegen Cadmium wird, d. h. der von der Kette gelieferte Strom (elektromotorische Kraft = 0,28 Volt) bringt Silber in Lösung und fällt Cadmium aus. In der Combination


$$Cu \mid KCy \mid K_2SO_4 \mid ZnSO_4 \mid Zn$$

wird sogar das Kupfer elektropositiv gegen Zink!

Es sind dies offenbar äufserst schlagende Beispiele dafür, wie man entsprechend der S. 35 mitgetheilten Formel durch Aenderung der Ionenconcentrationen die elektromotorische Wirksamkeit beeinflussen kann, und die Richtigkeit dieser Erklärung liefse sich leicht an den Hittorf'schen Zahlen vielfach sogar quantitativ bestätigen.

Die innige Beziehung zwischen Ionenconcentration und elektromotorischer Kraft liefert natürlich ein Mittel, erstere aus letzterer einfach und sicher zu bestimmen. Dies wurde eingehend von Behrend gezeigt, der die elektromotorische Kraft einer Anzahl galvanischer Combinationen gemessen hat, bei denen sämmtlich, wie z. B. bei


$$Hg \mid HgCl \mid KCl \mid KBr \mid HgBr \mid Hg$$

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 592 (1892). — [2]) Ibid. 11, 466 (1893).

Quecksilber die beiden Elektroden und ein schwerlösliches Mercurosalz den Depolarisator bildete. Nach der Theorie (S. 36) berechnet sich die Kraft einer solchen Kette zu

$$0{,}860\ T\, ln\ \frac{c_1}{c_2} \times 10^{-4}\ \text{Volt},$$

wenn c_1 und c_2 die Concentrationen der Hg-Ionen an den beiden Elektroden bedeuten. Wendet man an der einen Elektrode eine Lösung von bekannter Concentration an Hg-Ionen an, so kann man also aus der beobachteten Kraft des Elementes die Concentration der Hg-Ionen an der anderen Elektrode berechnen. Behrend findet so, dafs z. B. Lösungen von:

HgCl in $^1/_{10}$ normalem KCl 1 mg Hg-Ionen in 74 Litern,
HgBr in $^1/_{10}$ normalem KBr 1 mg Hg-Ionen in 1300 „
HgS in Na_2S 1 mg Hg-Ionen in 200000 Billionen Litern!

enthalten. Eine Bestimmung derartig minimaler Mengen ist ein Erfolg, der die etwa damit vergleichbaren Methoden der Spectralanalyse in quantitativer Hinsicht weit hinter sich läfst.

Von diesen Verhältnissen macht Behrend eine höchst originelle Anwendung zur Titration unter Anwendung des Capillarelektrometers als Indicators, welches Instrument am bequemsten bei Messungen elektromotorischer Kräfte Verwendung findet. In einer Kette Quecksilber-Mercuronitrat-Mercuronitrat-Quecksilber ist die Potentialdifferenz der Elektroden gleich Null. Setzt man nun zu einer der Lösungen Chlorkalium, so fällt Quecksilberchlorür aus, der osmotische Druck der Queksilberionen wird auf dieser Seite geringer, und man erhält eine Potentialdifferenz in dem Sinne, dafs das Quecksilber unter der mit Chlorkalium versetzten Lösung negativ wird gegen das unter der unveränderten Nitratlösung. Bei weiterem Zusatze von Chlorkalium wird die Potentialdifferenz im Sinne obiger logarithmischen Formel gröfser, und zwar bei gleichen Zusätzen zuerst langsam, dann immer schneller. Den stärksten Einflufs auf die Aenderung der Pontentialdifferenz übt der Zusatz von Chlorkalium in dem Augenblicke aus, in welchem der letzte Rest des Mercuronitrats ausgefällt wird. Hier steigt die Potentialdifferenz sehr schnell von derjenigen einer, wenn auch sehr verdünnten, Nitratlösung auf diejenige der Chlorürlösung in Chlorkalium. Weiterer Zusatz von Chlorkalium bewirkt alsdann ein verhältnifsmäfsig langsames Steigen der Potentialdifferenz.

Bringt man umgekehrt in einer Kette Quecksilber-Mercuronitrat-Chlorkalium-Quecksilber zu der Chlorkaliumlösung Quecksilbernitrat, so sinkt die anfänglich hohe Potentialdifferenz zuerst langsam, dann immer schneller, fällt im Augenblicke der völligen Ausscheidung des Chlors rapid, um dann allmählich mit stetig abnehmender Geschwindigeit nahezu auf Null zurückzugehen. Die

plötzliche Aenderung der Potentialdifferenz kann man benutzen, um den Punkt der völligen Ausfällung einer Mercuronitratlösung durch Chlorkalium und umgekehrt mit grofser Schärfe zu erkennen.

Zur Ausführung der Titration wurden die Lösungen in weite Röhren mit am Boden eingeschmolzenem Platindraht gebracht oder in Bechergläser mit einem verjüngten, von einem Platindrahte durchsetzten Ansatz am Boden, der zur Aufnahme des Quecksilbers diente. Der ausgebogene Rand der Gefäfse gestattete, dieselben an einem geeigneten Gestelle aufzuhängen. Eine plötzliche starke Aenderung der Potentialdifferenz, die das Elektrometer erkennen liefs, diente als Zeichen des Endes der Titration, die sich bis auf etwa $^1/_2$ Proc. ausführen liefs. Auch ein Verfahren, um die verschiedenen Halogene neben einander in gemeinschaftlicher Lösung zu titriren, liefs sich auf Anwendung des Elektrometers gründen.

Mit dem Studium der galvanischen Polarisation auf Grund der neueren Theorie der Elektrolyse hat sich eingehend Le Blanc[1]) beschäftigt, insbesondere hat er das wichtige Resultat abgeleitet, dafs der Polarisationswerth der Kathode beim Zersetzungspunkte (dies Jahrbuch 1891, S. 61) gleich der Potentialdifferenz ist, die das ausgeschiedene Metall gegenüber der betreffenden Lösung zeigen würde. Die Zersetzung ist demgemäfs ein vollständig reversibler Procefs, und die von Le Blanc früher eingeführte Haftintensität der elektrischen Ladung der Ionen wird somit einfach mittelst der Theorie von Nernst (s. o.) aus der elektrolytischen Lösungstension des betreffenden Metalles berechenbar. Es bedeutet dieser Nachweis wohl eine aufserordentliche Vereinfachung der Theorie der galvanischen Polarisation, wie eine baldige Zukunft lehren dürfte.

Die Erkenntnifs der hier vorliegenden, im Grunde ziemlich einfachen Verhältnisse wurde hauptsächlich durch gewisse Störungen verzögert, die durch die bei der Elektrolyse entwickelten Gase hervorgerufen werden; insbesondere scheint es, als ob der Sauerstoff viel schwieriger zur Abscheidung gelangt, als der Haftintensität der Hydroxylionen entspricht. So kam es, dafs man als die Zersetzungsgrenze des Wassers 1,63 bis 1,64 Volt ansah, während sie nach den von Le Blanc unter Anwendung gewisser Vorsichtsmafsregeln ausgeführten Versuchen bei 1,03 Volt, also sehr erheblich tiefer, liegt. Letzteres ist gleichzeitig die elektromotorische Kraft der Sauerstoff-Wasserstoffgaskette, und es ist somit die Wasserzersetzung mit 1,03 Volt ein reversibler Vorgang. Damit ist natürlich bewiesen, dafs die Zersetzung des Wassers bei dieser elektromotorischen Kraft primär erfolgt, d. h. in der Weise, dafs sich an

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 333 (1893); 13, 163 (1894).

der Kathode die Wasserstoffionen und an der Anode die Hydroxylionen primär ausscheiden. Gegenüber Arrhenius, der eine gegentheilige Ansicht aufgestellt hatte, betont Le Blanc die Unzweckmäfsigkeit aller anderen, zweifellos bedeutend complicirten Annahmen.

Eine unmittelbare Frucht der modernen elektrochemischen Anschauungen und speciell der Versuche von Le Blanc liefert eine Untersuchung von H. Freudenberg[1]) über die Bedeutung der elektromotorischen Kraft für elektrolytische Metalltrennungen. Die Arbeit (elektromotorische Kraft), die zur Abscheidung eines Metalles aus der Lösung nothwendig ist, beträgt nach der S. 35 besprochenen, passend umgeformten Gleichung bei Zimmertemperatur

$$\varepsilon = A - 0{,}058 \; {}^{10}\!\log c \text{ Volt},$$

wenn c die Concentration der betreffenden Metallionen bedeutet. Elektrolysirt man ein Gemisch von Metallsalzen, so werden an der Kathode diejenigen Metalle zuerst zur Abscheidung gelangen, für die ε den kleinsten Werth besitzt; streng genommen variirt ε mit der Concentration der Metallionen, allein relativ wenig. Aendert sich letztere nämlich im Verhältniss z. B. 1 zu 100, so steigt ε nach vorstehender Gleichung erst um 0,116 Volt an, vorausgesetzt, dafs das betreffende Metallion einwerthig ist; bedeutet n die Werthigkeit des Metallions, so beträgt die Variation sogar nur den $n$ten Theil davon. Es entsprechen also erst sehr grofsen Aenderungen von c merkliche Aenderungen von ε, und man darf daher für praktische Zwecke von einer constanten Zersetzungsspannung (Haftintensität) einer Ionengattung sprechen. Dadurch ist principiell die Möglichkeit gegeben, der Reihe nach quantitativ aus Lösungen von verschiedenen Metallsalzen durch Anwendung wachsender elektromotorischer Kräfte gleichsam stufenweise die einzelnen Metalle zur Abscheidung zu bringen und so quantitativ zu bestimmen.

Wie sich die experimentelle Ausführung dieses äufserst eleganten analytischen Princips in Wirklichkeit stellt, speciell wie es zu erzielen ist, dafs sich die Metalle in gut wägbarer Form abscheiden, kann hier nicht weiter aus einander gesetzt werden. Erwähnt sei nur, dafs man nach Freudenberg die wechselnden Spannungen zweckmäfsig einer Thermosäule entnimmt.

Uebersteigt die Haftintensität eines Metalles diejenige der Wasserstoffionen, die ja immer im Wasser enthalten sind, so

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 97 (1893); vergl. auch dies. Jahrb. 1892, S. 48. Es sei übrigens bemerkt, dafs die in diesem Capitel besprochenen experimentellen Untersuchungen mit Ausnahme derjenigen von Hittorf sämmtlich im Ostwald'schen Laboratorium ausgeführt sind.

kommt anstatt des Metalles natürlich Wasserstoff zur Abscheidung, und das betreffende Metall entzieht sich der analytischen Bestimmung. Es kommen also nur Metalle in Betracht von kleinerer Zersetzungsspannung, als der des Wasserstoffions, nämlich Gold, Platin, Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismuth, Antimon, Arsen, Zinn. Beispielsweise fällte Freudenberg aus einer Silberkupferlösung das Silber völlig mit 1,3 bis 1,4 Volt, während das Kupfer erst durch Anwendung erheblich stärkerer Spannung zur Abscheidung gebracht werden konnte. In gleicher Weise ist eine Trennung des Silbers von allen den Metallen möglich, die eine erheblich (etwa um einige Zehntel Volt) höhere Zersetzungsspannung besitzen; es sind dies alle Metalle mit Ausnahme von Quecksilber und Gold. Anstatt einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung kann man zweckmäſsig auch cyankaliumhaltige Lösungen verwenden. Ferner ist eine Trennung des Quecksilbers von Kupfer, Arsen, Antimon ausführbar, theils in saurer, theils in Cyankaliumlösung; die letztere gestattet auch eine sichere Trennung des Goldes vom Platin, Arsen, Kupfer und anderen Metallen. Trennung des Kupfers, sowie des Wismuths von Cadmium und Arsen ermöglicht sich am bequemsten in schwefelsaurer Lösung.

Anorganische Chemie.

Von

Gerhard Krüfs.

Von den Veröffentlichungen auf anorganisch-chemischem Gebiete seien zunächst einige Erscheinungen hervorgehoben, welche für die Geschichte der Chemie von hoher Bedeutung sind und durch das Fesselnde der Schilderung an sich grofses Interesse beanspruchen.

Carl Wilhelm Scheele's Briefe und Aufzeichnungen wurden von A. E. von Nordenskjöld[1]) herausgegeben. Sie zeigen uns, mit welcher Begeisterung Scheele sich dem Laboriren in sorgenvollen, wie in besseren Tagen hingegeben hatte, und zeichnen uns in anziehender Weise ein Bild vom Entdecker des Sauerstoffes, als dasjenige eines Forschers von einer Arbeitskraft und Schaffensfreudigkeit ohnegleichen. In historischer Hinsicht ist die Herausgabe der Briefe Scheele's an A. Joh. Retzius, J. G. Gahn, T. Bergmann, P. J. Hjelm und Lavoisier, sowie die Mittheilung einer Fülle von Aufzeichnungen, die in einer so wichtigen Entwickelungsperiode unserer Wissenschaft im Scheele'schen Laboratorium gemacht wurden, von grofser Wichtigkeit. In gleicher Weise gilt dieses von der Herausgabe des Briefwechsels zwischen Berzelius und Liebig durch Justus Carrière[2]). Vornehmlich die Briefe des nordischen Meisters an den jüngeren Fachgenossen sind in anorganisch-chemischer Hinsicht von Interesse, denn sie gewähren uns einen Ueberblick darüber, welche grofse Anzahl von Elementen durch Berzelius zuerst eingehendere Bearbeitung fand. Jene Briefe aus den Jahren 1831 bis 1845 sind von J. Carrière mit erläuternden Einschaltungen aus gleichzeitigen

---

[1]) Stockholm, Kgl. Bocktryckeriet, P. A. Norstedt och Söner 1893. — [2]) München u. Leipzig, Verlag von J. F. Lehmann, 1893.

Briefen von Liebig und Wöhler und mit Unterstützung der königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften in ganz vorzüglicher Weise herausgegeben. Carrière hat die Briefe wortgetreu wiedergegeben und auch an Stellen heftigerer Erregung nichts geändert. Hierdurch besitzt der vorliegende Briefwechsel zur Charakterisirung der Forscher selbst gröfseres historisches Interesse, als der von A. W. v. Hofmann und E. Wöhler veröffentlichte Briefwechsel zwischen Liebig und Wöhler, der nur in gewisser Auswahl mitgetheilt wurde.

Auch die Erinnerung an Eilhard Mitscherlich zu feiern, hat sich ein grofser Kreis von Fachgenossen zusammengethan und im vergangenen Jahre noch vollends die Mittel zur Errichtung eines Denkmales für diesen hervorragenden Gelehrten aufgebracht; voraussichtlich wird im October 1894 die Enthüllung dieses Standbildes in Berlin vorgenommen werden. Die im October 1893 zur Versendung gelangten Blätter der Erinnerung an Eilhard Mitscherlich[1]) weisen vor Allem auch auf die Bedeutung Mitscherlich's als Forscher in der unorganischen Chemie und Krystallkunde hin. Es sei nur erinnert an die Entdeckung der Isomorphie im Allgemeinen, ferner beispielweise an die Auffindung der Dimorphie des Schwefels durch Mitscherlich, sowie an die Darstellung der Uebermangansäure im Mitscherlich'schen Laboratorium, ferner an die ausgedehnten Untersuchungen über die künstliche Darstellung der Mineralien. Die fruchtbringendsten Entwickelungsjahre jenes Forschers waren die Zeit des Aufenthaltes in Stockholm von 1818 bis 1821 im Berzelius'schen Laboratorium, und im Besonderen gab eine Studienreise, welche der Altmeister mit seinen Laboranten Heinrich Rose, Bonsdorf, Arvedson, Almroth und Mitscherlich im Jahre 1820 nach den verschiedenen Gruben Schwedens machte, für Mitscherlich den Anstofs, zunächst den Procefs der Gewinnung des Kupfers zu studiren. „Er besuchte die Hütten, die Röststätten und Halden der Schlacken und sah, dafs letztere oft ganz krystallinisch, zum Theil auch krystallisirt waren und dann Formen zeigten, die mit denen des Urgebirges übereinstimmten. Die Wichtigkeit dieser Beobachtung für die Bildung der Mineralien und die Erdbildung im Allgemeinen einsehend, studirte er mit Eifer den Hüttenprocefs von Falun. Er beobachtete die Manipulationen der Schmelzer und sah, wie man immer nur darauf bedacht war, durch geschicktes Gattiren der verschiedenen Erze und zweckmäfsigen Zuschlag leichtflüssige Schlacken zu erzeugen, und wie diese Schlacken auch am deutlichsten krystallinisch waren.“ Im Anschlufs an diese Beobachtungen gelangte Mitscherlich durch Untersuchung der bei den Hütten-

[1]) Berlin 1894, Verlag von E. S. Mittler u. Sohn.

processen sich bildenden künstlichen Mineralien zu einer wissenschaftlichen Erklärung des Kupferprocesses von Falun.

In chemisch-historischem Interesse ist ferner noch auf eine Abhandlung von John. Landauer über „die ersten Anfänge der Löthrohranalyse“ [1]), sowie auf eine Arbeit von E. O. v. Lippmann [2]) über „die chemischen Kenntnisse des Plinius“ hinzuweisen. Aus der Naturgeschichte des Plinius fafst Lippmann in kritischer Weise die chemischen Kenntnisse jener Zeit zusammen. Hierdurch ist es ermöglicht, in Kürze sich einen Ueberblick über den Umfang der chemischen Vorstellungen, die Plinius sich von der anorganischen Materie, wie beispielsweise von Schwefel, Kiesel, von einer Reihe von Metallen und ihren Verbindungen machte, zu verschaffen.

Vom Handbuch der anorganischen Chemie von O. Dammer [3]) ist der dritte Band erschienen, und der Referent kann beifügen, dafs er dieses ausführliche Handbuch im verflossenen Semester mehr und mehr benutzte, und dafs es seiner Ansicht nach für den wissenschaftlich arbeitenden Anorganiker ohne Zweifel eine sehr nützliche Ergänzung unserer älteren, gröfseren anorganischen Handbücher darbietet. Es ist sehr zu wünschen, dafs der noch fehlende zweite Band möglichst bald erscheint, da dann das gesammte Gebiet der anorganischen Chemie von ziemlich einheitlichem Zeitpunkte aus zusammengefafst wäre. Ferner ist eine deutsche Bearbeitung des vorzüglichen kleinen Lehrbuches der Chemie von W. Ramsay [4]), sowie abermals eine neue, die fünfte Auflage des weit verbreiteten Repetitoriums der Chemie von Carl Arnold [5]) erschienen. Auch die an sich guten Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse von W. Hampe [6]) sind in vermehrtem Umfange herausgekommen, jedoch ist das Format dieser Tafeln leider ein so aufserordentlich grofses, dafs hierdurch die Benutzung derselben in gröfseren Praktikantenlaboratorien kaum möglich ist.

Als wichtiges und höchst zuverlässiges Hülfsmittel auch bei anorganischen Arbeiten ist die neue Auflage des Nachschlagewerkes „Physikalisch-chemische Tabellen“ von H. Landolt und R. Börnstein [7]) zu betrachten; ferner kommt auch dem An-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 898 bis 907. — [2]) Festschr. d. naturf. Ges. d. Osterlandes. Neue Folge, 5, 370 bis 418. — [3]) Unter Mitwirkung von Gadebusch, Haitinger, Lorenz, Nernst, Philipp, Schellbach, v. Sommaruga, Stavenhagen, Zeisel. Verlag von F. Enke-Stuttgart. Vergl. Jahrb. d. Chem. 2, 51. — [4]) Unter Mitwirkung des Verfassers bearbeitet von G. C. Schmidt-Anklam. A. Schmidt's Verlag 1893. — [5]) Verlag v. L. Vofs, Hamburg-Leipzig 1893. — [6]) Dritte verbesserte und vermehrte Auflage. Verlag d. Grosse'schen Buchhandlung, Clausthal 1893. — [7]) Zweite, stark vermehrte Auflage. Berlin, Verlag von Julius Springer.

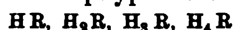
organiker bei wissenschaftlichen Untersuchungen die in der letzten Zeit rapid fortschreitende Entwickelung der Speciellen Methoden der Analyse zu statten. So sind im vergangenen Jahre neu erschienen: Anleitung zu elektrochemischen Versuchen von Felix Oettel[1]), Anleitung zur Spectralanalyse von C. Gänge[2]), Physikalisch-chemische Methoden von J. Traube[3]) und Handbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen von W. Ostwald[4]), sowie die zweiten Auflagen der schon bekannten Lehrbücher von E. Wiedemann und H. Ebert: Physikalisches Prakticum[5]) und von G. Krüfs: Specielle Methoden der Analyse[6]).

Von hervorragender Bedeutung für den Unterricht der anorganischen Chemie an Hochschulen ist der Vortrag, den Lothar Meyer vor der deutschen chemischen Gesellschaft „Ueber den Vortrag der anorganischen Chemie nach dem natürlichen System der Elemente“[7]) gehalten hat. Bei der Einführung in das Studium der Chemie geht Lothar Meyer von den nächstliegenden, einfachsten Vorgängen aus, führt experimentell eine Reihe von Erscheinungen vor, welche das Verhältnifs von Chemie und Physik zu einander beleuchten und zur Abgrenzung beider Gebiete führen. Hieran schliefst sich ein knapper Ueberblick über die Geschichte der Chemie bis zur Aufstellung der Theorie vom Phlogiston. Diese Lehre, sowie ihr Sturz wird ausführlicher behandelt, was ohne Weiteres zur Besprechung des Sauerstoffs und Stickstoffs und schliefslich auch zur Untersuchung der Natur des Wasserstoffs führt, um völlig die Lehre von den Stoffen, welche für mehr oder weniger reines Phlogiston gehalten wurden, zu entkräften. Nach Besprechung der wichtigsten Eigenschaften dieser drei gasförmigen Elemente giebt L. Meyer, nach Bunsen's Vorgang, zunächst eine kurzgedrängte Uebersicht über alle bis jetzt bekannten Elemente. In wenigen Stunden werden die allerwichtigsten Eigenschaften überblickt, was den grofsen Vortheil hat, dafs im weiteren Verlaufe des Vortrages ungestörter auch die Verbindungen mit noch nicht genauer beschriebenen Elementen berührt werden können, falls der weitere allgemeine Gang dieses erwünscht macht. Es werden dann die Regeln, nach welchen die chemischen Elemente Verbindungen eingehen, in historischer Entwickelung besprochen und, nachdem hierdurch ein Verständnifs für die Atomtheorie ge-

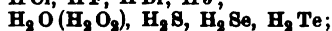
[1]) Verlag v. Craz u. Gerlach (J. Stettner), Freiberg i. S. 1893. — [2]) Verlag v. Quandt u. Händel, Leipzig 1893. — [3]) Verlag v. L. Vofs, Hamburg-Leipzig 1893. — [4]) Verlag v. W. Engelmann. Leipzig 1893. — [5]) Verlag v. Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1893. — [6]) Verlag v. L. Vofs, Hamburg-Leipzig 1893. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1230 bis 1250.

wonnen ist, die Beziehungen der Atomgewichte der Elemente zu einander erörtert und auf dieselben die systematische Anordnung der Elemente gegründet. An die Aufstellung des periodischen Systems schliefst sich der specielle Theil des Vortrages an.

Lothar Meyer hält es nun nicht für zweckmäfsig, direct mit den Alkalimetallen zu beginnen und die Elemente jetzt gleich gruppenweise in der Reihenfolge fortlaufend, wie sie das natürliche System mit wachsender Gruppennummer aufführt, zu besprechen, sondern zunächst die vier Haupttypen der Wasserstoffverbindungen


HR, H_2R, H_3R, H_4R

vorzuführen. Hierbei ist es nicht erforderlich, allzu viele, den Zuhörern noch unbekannte Dinge beizuziehen; experimentell lassen sich diese Verbindungen am günstigsten in der Reihenfolge:


HCl, HF, HBr, HJ;

H_2O (H_2O_2), H_2S, H_2Se, H_2Te;

NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3 (N_2H_4, N_3H, P_2H_4, P_4H_2 werden angefügt)

CH_4, SiH_4

abhandeln. Aus den Besprechungen der Wasserstoffverbindungen geht dann die Abhängigkeit des chemischen Werthes vom Atomgewichte der Elemente hervor. Diese Bezeichnungen werden verallgemeinert und ähnliche Beziehungen im ganzen Systeme der Elemente erläutert, wobei dort, wo die Wasserstoffverbindungen fehlen, Verbindungen mit einwerthigen Salzbildern betrachtet werden.

Hierauf schliefst sich die Besprechung der Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen mehr und mehr streng an die Ordnung des natürlichen Systems an, wobei L. Meyer die Salze der Sauerstoff- und der Sulfosäuren im Allgemeinen bei den Säuren in Summa abhandelt; die Verbindungen mit den Wasserstoffsäuren werden jedoch sofort besprochen, da die Wasserstoffverbindungen an sich schon ausführlich bekannt sind. Hiernach ergiebt sich das folgende klare übersichtliche Schema für die Besprechung der Elemente, die familienweise zusammengefafst werden:

„Nach dem Vorkommen, der Gewinnung und den Eigenschaften der Elemente jeder Familie werden deren Verbindungen in derselben Reihenfolge, wie früher die des Wasserstoffs, besprochen, also zuerst die mit Familie VII, d. i. mit F, Cl, Br, J; dann die mit VI, d. i. O, S, Se, Te, und zugleich mit den Oxyden die Hydrate und ebenso die Sulfhydrate. Wo sie von Bedeutung sind, werden auch die Verbindungen mit V, d. i. mit N, P u. s. w., und auch die mit IV: C, Si u. s. w. abgehandelt. Damit ist für jede einzelne Verbindung ihr Platz im Systeme fest und sicher bestimmt."

Trotz allgemeiner Einhaltung dieses Schematismus kann man, je nach der Wichtigkeit der einzelnen Verbindungen, die Besprechung kürzer oder ausführlicher gestalten und durch eine gewisse Freiheit in der Behandlung die ermüdende Gleichförmigkeit,

die ein jeder Schematismus an sich mit sich bringt, paralysiren. Die Elemente werden gruppenweise in der Reihenfolge:

Li	Na	K	Rb	Cs		
Be	Mg	Ca	Sr	Ba		
B	Al	Sc	Y	La	Yb	—
C	Si	Ti	Zr	Ce	—	Th
N	P	As	Sb	—	Bi	
O	S	Se	Te	—	—	
F	Cl	Br	J	—	—	

entsprechend den Hauptgruppen der sieben Familien, behandelt. Die Besprechung der Nebengruppen giebt Lothar Meyer hierauf in der nachstehenden Folge:

V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV
V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
Ta	W	—	Os	Ir	Pb	Au	Hg	Tl	Pb
	Ur								

indem er mit der fünften Gruppe beginnt und mit der vierten schliefst. Hierdurch bleibt beim Uebergang von den Haupt- zu den Nebengruppen der Gedankengang ein einheitlicher, indem sich die Säuren der Elemente der Vanadin-, Chrom-, Mangan-Gruppe ungezwungen an die zuletzt besprochenen Sauerstoffsäuren der Phosphor-, Schwefel- und Chlorgruppe anreihen. Zugleich werden die niederen Oxyde des Vanadins, Chroms, Mangans u. s. w. besprochen, welche Verbindungen den natürlichsten Uebergang zu den Oxyden der Elemente der Eisengruppe bilden. Die Mittheilung dieses wohlgeordneten systematischen Ganges von Lothar Meyer's Vorlesungen über anorganische Chemie hat naturgemäfs allgemeinstes Interesse wachgerufen, zumal es ohne Zweifel schwerer ist, die anorganische Chemie in übersichtlicher und einheitlicher Weise vorzutragen, als die organische Chemie.

Ferner ist darauf hinzuweisen, dafs im vergangenen Jahre abermals einige theoretische Arbeiten versuchten, unsere Kenntnisse über die gegenseitigen Beziehungen der Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen zu klären. Hierher gehören die Abhandlungen von Ugo Aloisi: „Ueber die Beziehungen zwischen den Perioden Lothar Meyer's und Mendelejeff's“[1]) und über „Die Vertheilung der specifischen Gewichte der Elemente im periodischen Systeme“[2]).

Ein neues System der Atomgewichte giebt A. Leduc[3]),

[1]) Atti della R. Accad. dei Lincei (1893), p. 137. — [2]) Ibid. p. 190. — [3]) Compt. rend. 116, 383 bis 386.

indem er nach nochmaliger sorgfältiger experimenteller Untersuchung der Molekular- und Atomgewichte des Sauerstoffs, Stickstoffs, Wasserstoffs[1]), aus den hierbei erhaltenen Werthen die Atomgewichte anderer Elemente neu berechnet. Auf diese Weise gewinnt er als fernere Grundlagen: Ag = 107,17 und Cl = 35,21 (H = 1), während wir nach Stas Cl = 35,457 annehmen. Es stehen diese Versuche zum Theil im Zusammenhang mit Aeufserungen von G. Hinrichs[2]) über die Bestimmung der Atomgewichte nach einer Grenzmethode und mit kritischen Besprechungen der Fundamentalbestimmungen von Stas. Hinrichs behauptet nämlich, dafs die von Stas aus der Zersetzung von Kaliumchlorat in Chlorkalium und Sauerstoff für das Atomgewicht des Sauerstoffs gefundenen Werthe von der zum Versuch angewandten Gewichtsmenge Chlorat abhängig waren, und dafs das wahre Atomgewicht sich nicht aus dem Mittel aller Versuche einer Reihe ergiebt, sondern dem Grenzwerthe am besten entspricht, welchem sich der gefundene Atomgewichtswerth bei immer geringer werdender Substanzmenge innerhalb einer Reihe nähert. Spring[3]) hat hiergegen eingewandt, dafs nicht die gleichen Schwankungen, welche sich bei Anwendung gröfserer Substanzmengen in den Atomgewichtswerthen ergeben, ohne Weiteres auch bei den Resultaten von Bestimmungen mit geringeren Mengen angewandter Substanz angenommen werden dürfen. Irgendwie ausreichende, eigene experimentelle Belege für die in diesen Arbeiten ausgesprochenen Ideen sind in den Hinrichs'schen Veröffentlichungen nicht vorhanden.

Zahlreiche Versuche über die Zusammensetzung des Wassers dem Volum nach haben A. Scott[4]) dazu geführt, dafs der wahrscheinlichste Werth für die Anzahl der Volumina Wasserstoff, welche sich mit 1 Vol. Sauerstoff verbinden, 2,00245 Vol. sei; hieraus folgt nach Scott unter Zuziehung von Lord Rayleigh's Resultaten[5]) für Sauerstoff das Atomgewicht 15,862, H = 1 gesetzt.

Dewar[6]) bestimmte verschiedene Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs; ferner ist die Gewinnung des Sauerstoffs der Luft nach dem Calciumplumbatverfahren von G. Kafsner[7]) selbst, sowie die Kafsner'sche Methode zusammen mit Brin's Verfahren, durch Anwendung von Baryumsuperoxyd den Sauerstoff der Luft zu gewinnen, vergleichend von H. Le

[1]) Vergl. auch Compt. rend. **115**, 1072 bis 1074 u. **116**, 1248 bis 1250. — [2]) Ibid. **115**, 1074 bis 1078; **116**, 695 bis 698, 753 bis 756 u. Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 293 bis 298. — [3]) Chem.-Ztg. **17**, 242. — [4]) Chem. News **67**, 243 bis 244 u. Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 832 bis 835. — [5]) Chem News **67**, 183 bis 185, 198 bis 200, 211 bis 212. — [6]) Ibid. p. 210 bis 211. — [7]) Chem.-Ztg. **17**, 1242.

Chatelier[1]) besprochen worden. Derselbe fand, dafs es bei Anwendung von Calciumplumbat nicht erforderlich ist, die Luft vor dem Ueberleiten zu trocknen, oder von Kohlensäure zu befreien, wie dieses beim Baryumsuperoxyd nöthig ist. Dagegen liegt nach Le Chatelier's Versuchen die Zersetzungstemperatur beim Plumbat höher als beim Superoxyd (Zersetzungstemperatur bei $^1/_{10}$ atmosphärischer Spannung für BaO_2 : 700°, für PbO_4Ca_2 : 900°).

Entwickelt man in kleinen geschlossenen Glasgefäfsen Knallgas, so tritt nach kurzer Zeit, wenn der Druck ca. 180 Atmosphären erreicht hat, nach H. N. Warren[2]) heftige Explosion ein.

Eine Untersuchung über die Schmelzpunkte anorganischer Salze von Victor Meyer und Walther Riddle[3]) lieferte exactere Daten über die Schmelzpunkte von Alkalisalzen. Mit dem schon von V. Meyer und F. Freyer[4]) früher angewandten Luftthermometer, das beim Arbeiten bei hohen Temperaturen mit Stickstoff gefüllt wurde, fanden V. Meyer und Riddle die Schmelzpunkte für:

	Schmelzpunkt		Schmelzpunkt
Chlornatrium	851°	Natriumcarbonat	1098°
Bromnatrium	727°	Kaliumcarbonat	1045°
Jodnatrium	650°	Borax	878°
Chlorkalium	766°	Natriumsulfat	899°
Bromkalium	715°	Kaliumsulfat	1073°
Jodkalium	623°		

Ferner seien bei Besprechung der Elemente der ersten Hauptgruppe die weiteren Studien, welche über Doppelhalogenverbindungen, Verbindungen der Alkalihalogenide mit anderen Metallhalogeniden gemacht wurden, gleich im Ganzen zusammengefafst[5]); schon im letzten Jahresbericht konnte über eine grofse Anzahl von Untersuchungen aus diesem Gebiete berichtet werden[6]). Der Remsen'sche Satz[7]), dafs in Doppelhalogenverbindungen die Anzahl der Molekel Alkalisalz, welche von einem Molekül des anderen Halogenids gebunden wird, nie gröfser, ja zumeist kleiner ist, als

---

[1]) Compt. rend. 117, 109 bis 110. — [2]) Chem. News 67, 195. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2443 bis 2451. — [4]) Ibid. 25, 622; Zeitschr. f. anorg. Chem. 2, 1 bis 6; Jahrb. d. Chem. 2, 52. — [5]) Allerdings kommt hierdurch eine gröfsere Anzahl von Metallhalogenverbindungen, welche mit gutem Rechte auch bei späteren Gruppen besprochen werden könnten, schon hier bei der Gruppe der Alkalimetalle zur Besprechung. Die obige Zusammenfassung wurde der zerstreuten Aufführung der Alkalimetalldoppelsalze in den einzelnen Metallgruppen vorgezogen, da hierdurch ein einheitlicherer Ueberblick gewonnen werden kann über eine Classe von Verbindungen, deren Studium uns zeigt, wieviel Dinge ein Metallatom an sich zu fesseln im Stande ist. — [6]) Jahrb. d. Chem. 2, 54 bis 57. — [7]) Amer. Chem. Journ. 11, 201.

die Anzahl Halogenatome, welche das Molekül Nicht-Alkalisalz enthält, wird von Douglas Carnegie[1]) in folgender Weise erweitert: die Hauptanzahl Doppelhalogenverbindungen enthält allerdings nicht mehr Alkalihalogenidmolekel, als das zugehörige Metallhalogenid Halogenatome hat; es giebt jedoch noch eine zweite Classe von Perhalogenverbindungen, welche bis zur doppelten Anzahl Alkalihalogenidmolekel im Vergleich zur ersten Classe enthält, sowie ferner eine dritte Gruppe von Verbindungen, welche die zwei- bis dreifache Anzahl Halogenalkalimolekel enthalten, als Halogenatome im Metallhalogenid vorhanden sind. Die Beständigkeit der Doppelsalze sinkt nach Carnegie mit dem Steigen des Alkaligehaltes; diese Zunahme der Unbeständigkeit ist bei den Doppelverbindungen der Alkalimetalle gröfser, als bei den entsprechenden Ammoniumverbindungen. Auch andere theoretische Gesichtspunkte bezüglich der Doppelhalogenverbindungen sind in der citirten Arbeit erörtert. Besonders wichtig für die weitere Entwickelung der Theorie ist zunächst ohne Zweifel noch der weitere experimentelle Ausbau auf diesem Gebiete; auch dieses Mal haben wir die wichtigsten Resultate hierüber den im Laboratorium von H. L. Wells ausgeführten Untersuchungen zu verdanken. Vor Allem wurden durch dieselben die Rubidium- und Cäsiumdoppelsalze eingehend bearbeitet; es kam die Wirkung des Cäsiums, das als letztes Glied der ersten Hauptgruppe das elektropositivste Element ist, auf die Doppelsalzbildung in der besonderen Mannigfaltigkeit der erhaltenen Cäsiumdoppelhalogenverbindungen zur Geltung.

Ueber die Doppelchloride, -bromide und -jodide von Cäsium und Cadmium berichten H. L. Wells und P. T. Walden[2]) und über die entsprechenden Verbindungen von Cäsium mit Zink und mit Magnesium H. L. Wells und G. F. Campbell[3]). Die Versuche schliefsen sich an das Studium der Cäsium-Quecksilber-Chloride[4]) an, aus welcher Gruppe Doppelverbindungen — Alkalihalogenid: Quecksilberhalogenid von den Typen 3:1, 2:1, 1:1, 2:3, 1:2, 1:5 erhalten wurden. Beim Cadmium erhielten Wells und Walden nur Doppelsalze von den Typen:

3 : 1	2 : 1	1 : 1
—	Cs_2CdCl_4	$CsCdCl_3$
Cs_3CdBr_5	Cs_2CdBr_4	$CsCdBr_3$
Cs_3CdJ_5	Cs_2CdJ_4	$CsCdJ_3 . H_2O$,

und beim Zink und Magnesium existiren nach Wells und Campbell nur die folgenden Doppelverbindungen:

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 15, 1 bis 12. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 266 bis 272. — [3]) Ibid. S. 273 bis 277. — [4]) Ibid. 2, 402 bis 420; Jahrb. d. Chem. 2, 56.

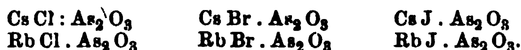
Typus 3 : 1	Typus 2 : 1	Typus 1 : 1
Cs_3ZnCl_5	Cs_2ZnCl_4	?
Cs_3ZnBr_5	Cs_2ZnBr_4	?
Cs_3ZnJ_5	Cs_2ZnJ_4	?
—	—	$CsMgCl_3 . 6H_2O$
—	—	$CsMgBr_3 . 6H_2O$.

Ferner ist darauf hinzuweisen, dafs von den Alkalicadmiumdoppelsalzen noch ein Typus existirt; derselbe ist repräsentirt in dem von Hauer'schen Salzen K_4CdCl_6, $(NH_4)_4CdCl_6$, sowie auch im K_4CdBr_6, $(NH_4)_4CdBr_6$. Die Existenz auch dieser Verbindungen wurde von Wells und Walden experimentell bestätigt[1]), so dafs nach folgenden Typen des Verhältnisses von Alkalihalogenid : Metallhalogenid Doppelsalze gebildet werden von den Elementen:

Quecksilber	—	3 : 1	2 : 1	1 : 1	2 : 3	1 : 2	1 : 5
Cadmium	4 : 1	3 : 1	2 : 1	1 : 1	—	—	—
Zink	—	3 : 1	2 : 1	1 : 1	—	—	—
Magnesium	—	—	—	1 : 1	—	—	—

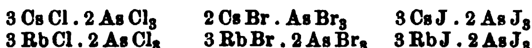
Die Untersuchung dieser Verhältnisse durch H. L. Wells war eine eingehende und systematische, und es ist ersichtlich, dafs die Mannigfaltigkeit dieser Doppelsalze mit dem Atomgewicht des zweiwerthigen Metalles abnimmt. Dementsprechend untersuchte H. L. Wheeler, ob sich Cäsium-Beryllium-Doppelchloride darstellen liefsen, fand jedoch[2]), dafs die einfachen Salze aus hinreichend concentrirten Lösungen neben einander auskrystallisiren; Anhaltspunkte für die Existenz irgend welcher Doppelsalze wurden in diesem Falle auch bei ganz niedrigen Temperaturen nicht gewonnen. Auch das Beryllium folgt diesem Gesetze, dafs in der zweiten Hauptgruppe die Neigung zur Doppelsalzbildung mit dem Atomgewichte abnimmt. Theoretisch bemerkenswerth ist ferner, dafs die beim Quecksilber, Cadmium, Zink gefundenen Alkalidoppelverbindungen nach den Typen 4 : 1, 3 : 1 nicht in Uebereinstimmung mit dem sogenannten Gesetze von Remsen[3]) über die Zusammensetzung der Doppelhalogenide stehen; dagegen fügen sich demselben die von H. L. Wheeler[4]) dargestellten Doppelhalogenide von Arsen mit Cäsium und Rubidium. Verbindungen von $AsCl_3$, mit Halogenalkali sind bisher überhaupt noch nicht bestimmt beschrieben worden; es waren lediglich Verbindungen von Arsentrioxyd mit Kaliumhalogeniden erhalten[5]), und auch von dieser Classe gewann H. L. Wheeler jetzt (l. c.) neu die Rubidium- und Cäsiumsalze:

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 267. — [2]) Ibid. S. 277. — [3]) Amer. Chem. Journ. 11, 291. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 451 bis 461. — [5]) Vergl. Emmet, Amer. Journ. science, Sill. [1] 18, 58; Harms, Ann. Pharm. Chim. 91, 371; Schiff u. Sestini, Ann. Pharm. Chim. 228, 72; Rüdorff, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2668; 21, 3053.



$CsCl : As_2O_3$	$CsBr . As_2O_3$	$CsJ . As_2O_3$
$RbCl . As_2O_3$	$RbBr . As_2O_3$	$RbJ . As_2O_3$.

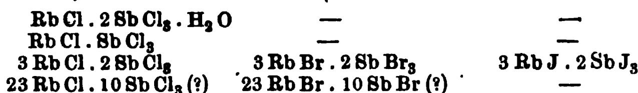
Zugleich zeigte Wheeler, dafs man aber auch Doppelsalze mit $AsCl_3$ erhält, wenn man zu dem wiederholt bewährten Mittel greift, Cäsium- und Rubidiumhalogenide zur Doppelsalzbildung zu verwenden. So liefsen sich nach Wheeler die Verbindungen:



$3 CsCl . 2 AsCl_3$	$2 CsBr . AsBr_3$	$3 CsJ . 2 AsJ_3$
$3 RbCl . 2 AsCl_3$	$3 RbBr . 2 AsBr_3$	$3 RbJ . 2 AsJ_3$

ohne Schwierigkeit gewinnen, während keine entsprechende Kaliumverbindung erhalten werden konnte.

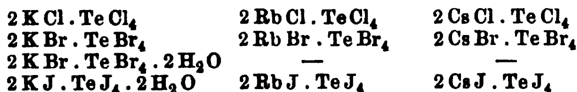
Betrachten wir weiterhin die Alkalidoppelverbindungen mit Elementen der fünften Gruppe und gehen von den Arsen- zu den Antimonalkalidoppelsalzen über, so möchte Referent darauf hinweisen, dafs sich hier ähnliche Verhältnisse wiederspiegeln, wie sie bei den Alkalihalogensalzen der Elemente der zweiten Gruppe beobachtet worden sind. Mit dem Atomgewicht des Nicht-Alkali-Elementes wächst die Mannigfaltigkeit der Alkalimetallhalogenverbindungen, und so sehen wir beim Antimon schon mehrere Typen von Doppelsalzen gebildet, während Wheeler beim Arsen lediglich 3:2-Salze und nur unter Anwendung von Cäsium- und Rubidiumverbindungen erhalten konnte. H. L. Wheeler stellte nämlich neu dar die Doppelverbindungen von Antimon und Rubidium[1]):



$RbCl . 2 SbCl_3 . H_2O$	—	—
$RbCl . SbCl_3$	—	—
$3 RbCl . 2 SbCl_3$	$3 RbBr . 2 SbBr_3$	$3 RbJ . 2 SbJ_3$
$23 RbCl . 10 SbCl_3$ (?)	$23 RbBr . 10 SbBr$ (?)	—

und nach früheren Untersuchungen von Remsen und Saunders[2]) und Goddefroy[3]) existiren auch noch andere Typen von Alkaliantimonverbindungen, die sich ebenfalls dem ursprünglichen Remsen'schen Satze über die Constitution der Doppelhalogenverbindungen fügen.

Dieses ist fernerhin der Fall bei den Doppelhalogenverbindungen des Tellurs mit Kalium, Rubidium, Cäsium, welche ebenfalls von H. L. Wheeler[4]) eingehend untersucht wurden. Dieser Autor stellte dar:



$2 KCl . TeCl_4$	$2 RbCl . TeCl_4$	$2 CsCl . TeCl_4$
$2 KBr . TeBr_4$	$2 RbBr . TeBr_4$	$2 CsBr . TeBr_4$
$2 KBr . TeBr_4 . 2 H_2O$	—	—
$2 KJ . TeJ_4 . 2 H_2O$	$2 RbJ . TeJ_4$	$2 CsJ . TeJ_4$

Die aufgeführten Cäsium- und Rubidiumsalze sind bisher noch nicht beschrieben worden, desgleichen noch nicht das krystallisirte,

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 253 bis 263. — [2]) Amer. Chem. Journ. **14**, 152. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 9. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 428 bis 440.

wasserfreie Doppelbromid des Kaliums; für das wasserhaltige Doppelbromid und für das Doppeljodid mit Jodkalium wurden obige neue Formeln ermittelt [1]). Die Alkalitellurchloride haben eine lichtgelbe Farbe, wie das phosphormolybdänsaure Ammonium, die wasserfreien Doppelbromide sind glänzendroth, krokoitähnlich gefärbt, und die Doppeljodide sämmtlich schwarz. Alle Salze sind durch mehr oder weniger Wasser zersetzbar, die meisten derselben können jedoch bequem aus den verdünnten entsprechenden Säuren umkrystallisirt werden. Es verdient hervorgehoben zu werden, dafs sämmtliche Alkalitellurhalogenverbindungen den gewöhnlichen Typus der Doppelhalogenverbindungen vierwerthiger Metalle $\overset{I}{R}_2\overset{IV}{R}\overset{I}{X}_6$ besafsen, und dafs keine Anzeichen für die Bildung hiervon abweichender Typen bei diesen Tellurhalogenverbindungen von Wheeler beobachtet werden konnten.

Cäsium-Kupferchloride erhielten H. L. Wells und L. C. Dupee [2]) in aufserordentlich schön ausgebildeten und grofsen Krystallen von unerwartet prächtigen Farben:

Cs_2CuCl_4	glänzend gelb
$Cs_2CuCl_4 . 2H_2O$ . . .	blaugrün
$Cs_3Cu_2Cl_7 . 2H_2O$ . . .	braun
$CsCuCl_3$	granatroth;

Cäsium-Kupferbromide konnten H. L. Wells und P. T. Walden [3]) nur in zwei Typen:

Cs_2CuBr_4, schwarzgrün, und $CsCuBr_3$, schwarz, mit bronzefarbenem Reflex,

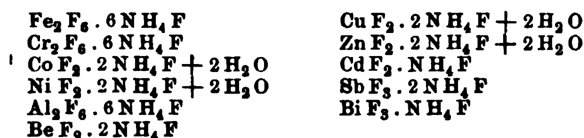
erhalten [4]). Bemerkenswerth ist, dafs das oben aufgeführte wasserhaltige Chlorid, $Cs_3Cu_2Cl_7 . 2H_2O$, braun gefärbt ist, während sonst die krystallwasserhaltigen Kupferoxydsalze blau oder grün sind; eine Ausnahme hiervon bildet allerdings schon das $LiCuCl_3 . 2H_2O$, das von Meyerhofer [5]) als granatrothe Verbindung beschrieben wurde. Ferner sei erwähnt, dafs die den Chlor- und Bromverbindungen — $CsCuCl_3$ und $CsCuBr_3$ — analog zusammengesetzten Doppelfluoride:


$NH_4CuF_3 . 2\frac{1}{2}H_2O$, $KCuF_3$ und $RbCuF_3$

ebenfalls im letzten Jahre, und zwar von H. von Helmont [6]) gelegentlich einer Untersuchung über Doppelfluoride dargestellt wurden. Bei diesen Arbeiten untersuchte von Helmont eingehend eine gröfsere Anzahl von Ammoniummetalldoppelfluoriden und aus den analytisch controlirten Formeln:

---

[1]) Vergl. von Hauer, Journ. f. prakt. Chem. 72, 103, und Ramsay, System of inorganic Chemistry (1891), p. 168. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 300 bis 303. — [3]) Ibid, S. 304 bis 305. — [4]) Siehe fernerhin: Ueber Cäsium-Kupferchlorüre von H. L. Wells, Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 306 bis 308. — [5]) Monatsh. f. Chem. 13, 716. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 113 bis 152.



$Fe_2F_6 . 6NH_4F$
$Cr_2F_6 . 6NH_4F$
$CoF_2 . 2NH_4F + 2H_2O$
$NiF_2 . 2NH_4F + 2H_2O$
$Al_2F_6 . 6NH_4F$
$BeF_2 . 2NH_4F$
$CuF_2 . 2NH_4F + 2H_2O$
$ZnF_2 . 2NH_4F + 2H_2O$
$CdF_2 . NH_4F$
$SbF_3 . 2NH_4F$
$BiF_3 . NH_4F$

geht hervor, dafs im Allgemeinen wohl nie mehr Fluorammonmolekel in Ammoniummetalldoppelfluoride hineingehen, als das in demselben enthaltene Metallfluorid Fluoratome enthält. v. Helmont discutirte seine Untersuchungen allerdings nicht von diesem allgemeinen Gesichtspunkte aus. Die Resultate der v. Helmont'schen Untersuchungen scheinen dem Referenten jedoch besonderes Interesse darzubieten, denn sie bestätigen die Geltung des ursprünglichen Remsen'schen Satzes über die Doppelhalogenverbindungen, im Besonderen für die Doppelfluoride. — Auch die Gruppe der Alkalibleihalogenide[1]) weist mit zwei Repräsentanten nur einen Typus (4:1) Doppelverbindungen auf, der nicht dem Remsen'schen Satze entspricht, während die grofse Anzahl der ebenfalls von H. L. Wells im vergangenen Jahre untersuchten Alkalibleisalze im Uebrigen sich diesem Satze fügt. Diese Versuche wurden von H. L. Wells in Gemeinschaft mit G. F. Campbell, P. T. Walden, A. P. Wheeler und W. R. Johnston vorgenommen[2]) und führten zur Darstellung der Doppelsalze vom Typus:

4 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2
Cs_4PbCl_6	—	$CsPbCl_3$	$CsPb_2Cl_5$
Cs_4PbBr_6	—	$CsPbBr_3$	$CsPb_2Br_5$
—	—	$CsPbJ_3$	—
—	$2RbPbCl_4 . H_2O$	—	$RbPb_2Cl_5$
—	$2RbPbBr_4 . H_2O$	—	$RbPb_2Br_5$
—	—	$RbPbJ_3 . 2H_2O$	—
—	—	$3KPbCl_3 . H_2O$	KPb_2Cl_5
—	—	$3KPbBr_3 . H_2O$	—
—	$K_2PbBr_4 . H_2O$	$KPbBr_3 . H_2O$	KPb_2Br_5
—	—	$KPbJ_3 . 2H_2O$	—
—	—	$3NH_4PbCl_3 . H_2O$	$NH_4Pb_2Cl_5$
—	$(NH_4)_2PbBr_4 . H_2O$	—	$NH_4Pb_2Br_5$
—	—	$NH_4PbJ_3 . 2H_2O$	—
—	—	$NH_4PbClJ_2 . 2H_2O$	—

Diese Doppelsalze sind sämmtlich neu, da nach Wells lediglich die Verbindungen $KPbBr_3 . H_2O$ und $KPbJ_3 . 2H_2O$ früher von Remsen und Herty richtig beschrieben wurden[3]). Aufserdem fand H. L. Wells, als er die den Doppelchloriden $M_2Pb_2Cl_6$ ($M = NH_4$, K, Rb, Cs) entsprechenden Doppelbromide und -jodide

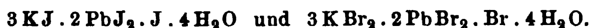
[1]) Ueber die Doppelsalze des Bleitetrachlorides siehe unten bei der Chemie des Bleies. — [2]) Vergl. Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 195 bis 210; **4**, 117 bis 132. — [3]) Amer. Chem. Journ. **14**, 107.

darstellen wollte[1]), höchst eigenthümliche Halogenverbindungen von Kalium und Blei, nämlich:



$K_3Pb_2J_8 . 4H_2O$ und $K_3Pb_2Br_8 . 4H_2O$,

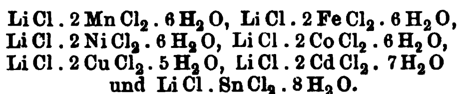
die man auffassen kann als:



$3KJ . 2PbJ_2 . J . 4H_2O$ und $3KBr_2 . 2PbBr_2 . Br . 4H_2O$.

Die Verbindungen krystallisiren sehr schön in glänzenden, schwarzen[2]), beziehungsweise dunkelbraunen, festen, scharf begrenzten[3]) Prismen und zeigen eine Zusammensetzung, die bis jetzt eigentlich ohne Analogon ist. Sind diese Salze wasserhaltige „Doppelsalze“, so mufs man beispielweise die Existenz der höheren Halogenverbindungen Pb_2J_5, oder auch K_3J_4 annehmen. Leiten sich die Verbindungen aber zum Theil z. B. von einem PbJ_4, oder von KJ_3 ab, so müssen wir sie als wasserhaltige „Tripelsalze“ auffassen.

Neben diesen vielen, höchst interessanten und umfangreichen Untersuchungen von H. L. Wells und seinen Mitarbeitern über die Doppelhalogenverbindungen der Alkalimetalle sind aus diesem Arbeitsgebiete nur noch einige Versuche von A. Chassevant[4]) über neue Doppelchloride zu erwähnen. Neu dargestellt wurden wasserhaltige Doppelsalze von Chloriden zweiwerthiger Metalle mit Chlorlithium:



$LiCl . 2MnCl_2 . 6H_2O$, $LiCl . 2FeCl_2 . 6H_2O$,
$LiCl . 2NiCl_2 . 6H_2O$, $LiCl . 2CoCl_2 . 6H_2O$,
$LiCl . 2CuCl_2 . 5H_2O$, $LiCl . 2CdCl_2 . 7H_2O$
und $LiCl . SnCl_2 . 8H_2O$.

Die Hydrate des Chlor- und Bromlithiums wurden von A. Bodorodsky[5]) studirt, zunächst die schon bekannten, aber nicht näher untersuchten Chloride $LiCl . H_2O$ (Schmelzp. 98°) und $LiCl . 2H_2O$ (Schmelzp. 21,5°) dargestellt und dann die neuen Bromide $LiBr . H_2O$ (Schmelzp. 115°), $LiBr . 2H_2O$ (Schmelzp. 44°), sowie $LiBr . 3H_2O$ untersucht[6]). Fluorlithium wurde von Poulenc[7]) krystallisirt erhalten, indem er amorphes, wasserfreies Fluorid, wie man es durch Einwirkung von Flufssäuregas auf Chlorlithium oder Lithiumoxyd erhält, mit einem Gemisch von saurem Fluorkalium und Chlorkalium schmolz und langsam erkalten liefs. Man erhält hierbei ein Gemenge von perlmutterglänzenden Flittern und regulären Octaëdern; erstere Form bildet sich allein, wenn man nur aus

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 346 bis 351. — [2]) Doppeljodid. — [3]) Doppelbromid. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 30, 5 bis 56. — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 316 bis 341. — [6]) Die weiteren Erörterungen dieser Arbeit sind physikalisch-chemischer Natur, indem zusammen mit der Hydratbildung das Problem der Lösungen betrachtet wird. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 11, 15 bis 17.

Fluorkalium, letztere, wenn man nur aus Chlorkalium umkrystallisirt. Das Fluorlithium bildet in jeder Beziehung den Uebergang von den Alkalifluoriden zu den Erdalkalifluoriden.

Fernerhin ist die Darstellung von metallischem Lithium durch Guntz[1]) verbessert worden, was von Interesse ist, zumal diese Metalldarstellung in den meisten Vorlesungen über anorganische Chemie ein übliches Vorlesungsexperiment ist. Guntz macht darauf aufmerksam, dafs die Ausbeute an Metall bei der Elektrolyse von Chlorlithium um so gröfser ist, je niedriger die Versuchstemperatur ist. Der Schmelzpunkt von Chlorlithium wird nun durch Beimengung von Chlorkalium heruntergedrückt, weshalb ein Gemenge von einem Theil Chlorlithium und einem Theil Chlorkalium der Elektrolyse unterworfen wurde; der Schmelzpunkt ist von 600° auf ungefähr 450° gesunken. 200 bis 300 g des Gemisches können in einem Porcellantiegel leicht über dem Brenner geschmolzen und dann mit einem Strome von 20 Volt, 10 Amp. elektrolysirt werden. Die positive Elektrode wird in gewohnter Weise in Form eines Kohlenstäbchens, als negative Elektrode ein Eisendraht, der in einer Glasröhre von 20 mm Durchmesser angebracht ist, gewählt. Das gewonnene Lithiummetall enthält nur 1 bis 2 Proc. Kalium. Dieser Versuch scheint dem Referenten auch insofern sehr lehrreich zu sein, weil aus demselben direct ersichtlich ist, wie das Lithium und das Kalium in ihren Chloriden das Chlor mit verschiedener Affinität festhalten.

Hydrate der Alkalihydroxyde werden nach Spencer Umfreville Pickering[2]) in folgenden Formen gebildet:

Lithiumhydroxyd	Natriumhydroxyd	Kaliumhydroxyd
$LiOH.H_2O$	$NaOH.H_2O$	$KOH.H_2O$
—	$NaOH.2H_2O$	$KOH.2H_2O$
—	$NaOH.3\frac{1}{2}H_2O$	—
—	$NaOH.4H_2O$ [3])	$KOH.4H_2O$
—	$NaOH.5H_2O$	—
—	$NaOH.7H_2O$	—

Natriumsuperoxyd ist im vergangenen Jahre zuerst in gröfseren Mengen in den Handel gekommen und deshalb dem allgemeinen Arbeiten zugänglicher geworden; Walther Hempel[4]) und John Clark[5]) weisen fast gleichzeitig auf die Anwendung des Natriumsuperoxydes in der Analyse hin. Dasselbe ist nach Hempel als Oxydationsmittel bei Glühhitze allen anderen Reagentien vorzuziehen, wirkt überraschend schnell und ist ohne Verluste, sowie gefahrlos zu handhaben. Man kann Chrom-, Mangan-,

[1]) Compt. rend. 117, 732 bis 733. — [2]) Journ. chem. soc. 63, 890 bis 909. — [3]) In zwei verschiedenen Formen. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 193 bis 194. — [5]) Journ. chem. soc. 63, 1079 bis 1083.

Wolfram-Verbindungen, Titaneisen, Pyrite, Zinkblenden, Bleiglanze u. s. w. durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd schnell aufschliefsen; für quantitative Bestimmungen ist nach Hempel das Schmelzen mit einem Gemisch von 1 Thl. Substanz, 2 Thln. Soda und 4 Thln. Natriumsuperoxyd zur Abminderung der Heftigkeit der Reaction vorzuziehen. J. Clark dagegen empfiehlt, mit dem Superoxyd allein, ohne Zusatz von Soda, aufzuschliefsen.

A. Joannis hat seine Arbeiten über das Natriumammonium und Kaliumammonium[1]) fortgesetzt. Läfst man Kohlenoxyd auf eine Lösung von



$NaH_3N—NH_3Na$, beziehungsweise $KH_3N—NH_3K$

in flüssigem Ammoniak einwirken, so entsteht $K_2C_2O_2$ bezw. $Na_2C_2O_2$. Ersteres ist in frischem Zustande hellrosa und färbt sich bei längerem Stehen allmählich etwas dunkler; die Natriumverbindung ist helllila. Beide Körper sind höchst explosiv und zersetzen sich bei Berührung mit Luft oder Wasser.

Hydrate von Jodkalium wurden flüchtig schon vor zehn Jahren von Coppet erwähnt; eingehender sind dieselben jetzt zusammen mit den entsprechenden Verbindungen des Bromkaliums durch J. Panfilow[2]) untersucht. Derselbe findet, dafs aus einer gesättigten Natriumjodidlösung im Exsiccator bei niederer Temperatur zuerst $NaJ.H_2O$ (Schmelzp. $-64,3^0$) auskrystallisirt und unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen ebenfalls bei niederer Temperatur das Hydrat $NaJ.5H_2O$ (Schmelzp. $-13,5^0$) entsteht. In analoger Weise erhielt Panfilow ein $NaBr.2H_2O$ in kurzen Prismen (Schmelzp. $+50^0$) und $NaBr.5H_2O$ (Schmelzp. $-24,5^0$).

In Bezug auf die analytische Bestimmung der Alkalien verdient die Besprechung der directen Bestimmung von Kali und Natron mittelst der Bitartratmethode von A. Bayer[3]) Interesse; das Verfahren beruht auf der Unlöslichkeit des Kaliumbitartrates in einer gesättigten Natriumbitartratlösung in 25 procentigem Alkohol. Auch sei erwähnt, dafs H. L. Wells[4]) eine Methode zur quantitativen Trennung des Cäsiums von Rubidium und Kalium mittheilte. Dieselbe stützt sich auf das Verhalten der Bleitetrachlorid-Chloralkaliverbindungen und ist trotz der etwas mangelhaften Resultate zu empfehlen, so lange wir für diese Elemente keine besseren Trennungsmethoden zur Verfügung haben. Auch discutirte H. L. Wells in dieser Abhandlung seine Erfahrungen über die Darstellung reiner Cäsium- und

---

[1]) Siehe Jahrb. d. Chem. 1, 70 u. 2, 57. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 262 bis 275. — [3]) Chem.-Ztg. 17, 686. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 341 bis 345.

Rubidiumverbindungen, worüber wir auch W. Muthmann[1]) interessante Mittheilungen verdanken.

Fernerhin hat die qualitative Spectralanalyse werthvolle Durcharbeitung und Verbesserungen im letzten Jahre erfahren. So verdanken wir W. N. Hartley[2]) eine Beobachtungsmethode der Spectra leichtflüchtiger Metalle und ihrer Salze und Trennung dieser Spectren von denjenigen der alkalischen Erden. Man benutzt nach Hartley Flufsmittel, wie Borsäure, Bleiglas u. s. w., um die Verflüchtigung zu verlangsamen, wodurch man leichtflüchtige Körper spectroskopisch ruhiger und sicherer beobachten kann, zugleich werden die Spectren von Calcium, Strontium, Baryum vollständig zurückgehalten, wenn man die Borate anwendet. Auch durch Ueberführung in Fluosilicate kann man die Linien der Erdalkalimetalle so ziemlich zurückhalten. Ferner haben J. M. Eder und E. Valenta[3]) über den Verlauf der Bunsen'schen Flammenreactionen im Ultraviolett, über das Flammenspectrum von Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Baryum und über das Verbindungsspectrum der Borsäure eingehende Untersuchungen angestellt. Besonderes Interesse verdienen die Bearbeitung der Flammenspectren bei hohen Temperaturen von W. N. Hartley[4]), sowie von Otto Vogel[5]). Es wurde hierzu das Knallgas-, bezw. Leuchtgassauerstoffgebläse benutzt, das in vielen Fällen, in denen die Benutzung der einfachen Bunsenflamme kein Resultat lieferte, gestattet, Mineralien direct qualitativ spectroskopisch zu untersuchen, ohne zuvor aufzuschliefsen oder aufzulösen. Charakteristisch für die Spectren der Gebläseflammen ist, dafs die Linien und Banden im Violett sich durch bedeutend stärkere Leuchtkraft auszeichnen und deshalb die in den Spectren der Bunsenflamme oft schwer sichtbaren, blauen und violetten Linien hier im Allgemeinen sicherer für die Identificirung der Elemente verwendet werden können.

Schliefslich sei gelegentlich dieser spectroskopischen Besprechungen erwähnt, dafs auch die einfache Colorimetrie durch Construction eines Colorimeters mit Lummer-Brodhun'schem Prismenpaare durch Hugo Krüfs[6]) verbessert worden ist. Durch die bisher gebrauchten, instrumentellen Anordnungen wurde versucht, die beiden colorimetrisch zu vergleichenden Lösungen nahe neben einander im Gesichtsfelde eines Fernrohres zur Beobachtung zu bringen. Je unmittelbarer die Begrenzung der zu ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1019 bis 1020, 1425 bis 1426. — [2]) Journ. chem. soc. **63**, 138 bis 141. — [3]) Denkschr. math.-naturw. Cl. d. k. k. Akad. Wien **60**. — [4]) Proc. Roy. Soc. **54**, 5 bis 7; Chem. News **67**, 279. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 42 bis 62. — [6]) Ibid. S. 325 bis 329.

gleichenden Gesichtsfelder ist, um so exacter sind die Resultate der quantitativen Bestimmungen auf colorimetrischem Wege. Durch Anwendung Lummer-Brodhun'scher Prismen in Combination mit besonders construirten Reflexionsprismen ist nun eine bedeutend schärfere Begrenzung und günstigere Lagerung der zu vergleichenden Felder erreicht worden, so dafs diese neue colorimetrische Methode dem Arbeiten mit Duboscq'schen oder Wolff'schen Colorimetern vorzuziehen ist.

In Bezug auf die Analyse der Elemente der zweiten Hauptgruppe ist vor Allem mitzutheilen, dafs R. Fresenius seine früheren Arbeiten über die Trennung der alkalischen Erden[1]) durch neue eingehende Untersuchungen[2]) zum Abschlufs gebracht hat. Nach den erhaltenen Resultaten empfiehlt R. Fresenius, zur qualitativen Analyse die Carbonate der Erden in Salpetersäure zu lösen, vollständig einzutrocknen und mit Aetheralkohol zu behandeln. Calcium geht in Lösung und ist durch Schwefelsäure nachweisbar. Die zurückgebliebenen Nitrate werden unter Zusatz von wenig Essigsäure in Wasser gelöst und kochend mit Kaliummonochromat auf Baryum geprüft. Im Filtrat vom Baryumchromat ist Strontium event. durch kohlensaures Ammon ausfällbar. — Für die quantitative Analyse sind zwei Wege einzuschlagen: 1) durch Behandlung der wasserfreien Nitrate mit Aetheralkohol (1:1) trenne man Baryum und Strontium vom Calcium und scheide dann aus der wässerigen Lösung den Baryt als Chromat ab; oder man scheide 2) zuerst den Baryt als Chromat aus, führe Strontium und Calcium in Carbonate und dann in Nitrate über und trenne diese hierauf mit Aetheralkohol.

Zur quantitativen Trennung von Strontium und Baryum hat P. E. Browning[3]) die Anwendung des Amylalkohols empfohlen. Man kann entweder in die Bromide überführen und dann mit Amylalkohol behandeln — $BaBr_2$ ist in heifsem Amylalkohol vollständig unlöslich, $SrBr_2$ hierin jedoch löslich —, oder man kann auch durch Einwirkung von Amylalkohol auf die Nitrate die Trennung durchführen[4]), und zwar ist für letzteres Verfahren verhältnifsmäfsig wenig Amylalkohol erforderlich. Eine Notiz über quantitativen Nachweis von Strontium neben Calcium verdanken wir K. Mc Elroy und W. Bigelow[5]), nach welchen Autoren man

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 29, 20, 143, 413; 30, 18, 452, 583; Jahrb. d. Chem. 1, 76. — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 189 bis 203, 312 bis 317. — [3]) Amer. Journ. science (Sill.) [3] 44, 459 bis 463. — [4]) Vergl. hierzu die Trennung des Magnesiums von den Alkalien durch Behandlung der Chloride mit Amylalkohol. R. B. Riggs, Amer. Journ. science (Sill.) [3] 44, 103 bis 109; Jahrb. d. Chem. 2, 59. — [5]) Amer. Journ. anal. chem. 6, 266.

die trockenen Chloride in einem Gemisch von Aceton und Wasser (1:1) auflöst. Hierzu gebe man eine Lösung von Kaliumchromat in 50procentigem Aceton, worauf bei Gegenwart von Strontium sofort $SrCrO_4$ ausfällt. — Was die Fällung des Baryums als Sulfat anbetrifft, so zeigte Philip E. Browning[1]) durch zahlreiche Versuche, dafs die Gegenwart von 10 Proc. freier Salpetersäure oder von 10 Proc. Königswasser in der Lösung, aus der das Baryumsulfat gefällt werden soll, nicht nur nicht schädlich, sondern zu empfehlen ist. Ferner zeigte auch J. J. Phinney[2]), dafs die Alkalichloride, die bei Ausfällung des Barytes in Gegenwart von Alkalien und überschüssiger Schwefelsäure leicht mit ausfallen und das Baryumsulfat verunreinigen, durch das übliche Auskochen mit Salzsäure nicht entfernt werden können. Zur vollständigen Reinigung ist nach Phinney das Baryumsulfat unter diesen Umständen mit Soda zu schmelzen, alle Alkalisalze auszulaugen und dann das Baryumsulfat neu zu fällen; auch kann man das unreine Sulfat mit Schwefelsäure abrauchen und dann mit Wasser ausziehen. Für die Bestimmung der Erdalkalimetalle sind schliefslich auch die Untersuchungen von N. N. Ljubavin[3]) über die Verbreitung des Calciums und Magnesiums in der Natur, sowie über einige Reactionen ihrer Salze von Interesse.

Ueber Magnesiumnitrid, welches früher schon von Briegleb und Geuther durch Ueberleiten von trockenem Ammoniak über Magnesiumpulver in der Wärme qualitativ dargestellt war, liegen zwei Arbeiten vor. M. A. Smits[4]) ermittelte für das Reactionsproduct die Zusammensetzung Mg_3N_2 und auch S. Paschkowezky[5]) gelangt zu derselben Formel. Die vollständige Ueberführung von fein vertheiltem Magnesium in Mg_3N_2 gelingt mit NH_3 verhältnifsmäfsig leicht, während erhitztes Magnesiummetall mit freiem Stickstoff viel langsamer reagirt; doch auch auf diesem Wege ist es nach Paschkowezky möglich, ein Präparat von der Zusammensetzung Mg_3N_2 zu erhalten. Die Zusammensetzung dieses Stickstoffmagnesiums entspricht derjenigen der Calcium-, Strontium- und Baryum-Stickstoffverbindungen:



$$N_2Ca_3,\ N_2Sr_3,\ N_2Ba_3$$

von Maquenne, über welche im vorigen Jahre berichtet wurde[6]).

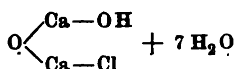
Ein Kaliummangnesiumsulfat — $K_2SO_4 . MgSO_4 . 4H_2O$ — das dem als Astrakanit in Stafsfurter und anderen Lagern vorkom-

---

1) Amer. Journ. science (Sill.) [3] 45, 399 bis 404. — 2) Ibid. p. 468 bis 472. — 3) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 24, 389 bis 423. — 4) Rec. trav. chim. 12, 198 bis 202. — 5) Journ f. prakt. Chem. 47, 89 bis 94. — 6) Jahrb. d. Chem. 2, 58. Dieselben wurden durch Erhitzen der Metallamalgame im trockenen Stickstoffstrome auf dunkle Rothgluth erhalten.

menden Natriummagnesiumdoppelsulfat vollkommen analog zusammengesetzt ist, wurde von J. K. van der Heide[1]) aus wässeriger Lösung von K_2SO_4 und $MgSO_4$ bei 100° erhalten und Kaliumastrakanit genannt.

Ueber die Formel des Chlorkalkes hat eine längere, zum Theil sehr lebhafte Discussion zwischen J. Mijers[2]) und G. Lunge[3]) stattgefunden, und wir haben hiernach keinen Grund, von der Lunge'schen Anschauung, dafs der Chlorkalk ein mechanisches Gemenge des ideellen Chlorkalkes, $CaOCl_2$, mit Kalk ist, abzugehen. Ueber das Calciumoxychlorid liegt fernerhin eine Untersuchung aus dem Lunge'schen Laboratorium von B. Zahorsky[4]) vor. Dasselbe wurde gewonnen durch Kochen von concentrirter Chlorcalciumlösung mit ungelöschtem Kalk, Filtriren und Krystallisiren der Flüssigkeit bei 15 bis 20°, sowie auch durch Auflösen von überschüssigem Kalk in concentrirter Salzsäure und Krystallisiren. Es bildet lange, sehr dünne Nadeln, die im frischen Zustande glänzend, durchsichtig und stark lichtbrechend sind; die Analysen von Zahorsky ergaben die Formel $3CaO.CaCl_2 + 15H_2O$, welche Zusammensetzung dem Oxychlorid schon von Rose[5]) und von Grimshaw[6]) zugeschrieben, von einer Anzahl anderer Autoren jedoch bestritten wurde. Experimentell zeigt Zahorsky, dafs dieses Oxychlorid sehr wahrscheinlich die schon von Grimshaw angenommene Constitution



besitzt. Ein dem Oxychlorid analog zusammengesetztes Calciumoxyjodid wurde von Tassilly[7]) durch Kochen einer concentrirten Jodcalciumlösung mit gebranntem Kalk und Krystallisation im Vacuum erhalten, oder noch besser, als Tassilly vor dem Krystallisiren das Gemenge mehrere Stunden im Rohr auf 150° erhitzte. Es krystallisirten lange Nadeln von $CaJ_2.3CaO.16H_2O$ aus.

Ferner sind die Sulfate des Calciums und Baryums in verschiedener Hinsicht untersucht worden. A. Potilitzin[8]) zeigte, wie der Gyps $CaSO_4.2H_2O$ allmählich in das Salz $2(CaSO_4).H_2O$ übergeführt, sowie auch aus diesem wieder zurückgebildet werden kann. Das Vorhandensein dieser beiden Hydrate in Gypslösungen betrachtete Potilitzin als Ursache, dafs Gyps leicht übersättigte Lösungen bildet.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 414. — [2]) Rec. trav. chim. 11, 76 u. Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 186 bis 192. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 2, 311 bis 313; 3, 351 bis 352. — [4]) Ibid. 3, 34 bis 43. — [5]) Schweigg. Journ. 29, 155. — [6]) Chem. News 30, 280. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 9, 629 bis 630. — [8]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 201 bis 210.

Eine lösliche, colloidale Modification des Baryumsulfates erhält man nach G. Buchner[1]) durch Versetzen einer 40procentigen Baryumacetatlösung mit der zur Umsetzung berechneten Menge von 60procentiger Aluminiumsulfatlösung; es bildet sich hierbei eine kleisterartige durchsichtige Flüssigkeit, welche erst auf Wasserzusatz Baryumsulfat abscheidet.

Das Atomgewicht des Baryums wurde von Th. W. Richards[2]) durch eingehende Analyse von Baryumbromid neu bestimmt. Trotzdem eine grofse Anzahl von Atomgewichten anderer Elemente durch ihre Beziehung zu Baryumsulfat bestimmt wurde, ist in den für das Baryum selbst erhaltenen Werthen bisher wenig Uebereinstimmung zu finden gewesen, wenn auch speciell die in den vierziger und fünfziger Jahren von Pelouze, Marignac und von Dumas erhaltenen Resultate so ungefähr auf 137,1 stimmende Werthe ergeben hatten. Jedoch waren dieselben gewonnen durch Beziehung von Chlorbaryum auf Silber, und die unvollkommene Kenntnifs bezüglich der Auffindung des wirklichen Endpunktes der Chlorsilberreaction, die noch im Jahre 1858 herrschte, war wohl der Grund, weshalb auch diese, nur etwas über 137,0 liegenden, allgemein angenommenen Werthe sich jetzt als nicht zutreffend erwiesen. Richards fand aus dem Verhältnifs von Silber[3]) zu Brombaryum $Ba = 137,426$, sowie aus dem Verhältnifs von Bromsilber zu Brombaryum $Ba = 137,431$. In Bezug auf die vielen Einzelheiten der höchst eingehenden Untersuchung sei auf das Original verwiesen; nach den Richards'schen Resultaten müssen wir wohl von dem bisher angenommenen Baryumatomgewicht 137,10 zu Ba = 137,43 übergehen.

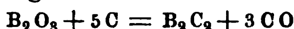
In Bezug auf die Elemente der zweiten Hauptgruppe sei schliefslich noch erwähnt, dafs C. Poulenc[4]) die wasserfreien Fluoride der alkalischen Erden in krystallisirtem Zustande auf trockenem Wege gewann, und zwar durch Schmelzen der amorphen Fluoride mit saurem Fluorkalium und Chlorkalium[5]).

Das Atomgewicht des Bors wurde auf gleichem Wege, wie im voraufgegangenen Jahre von J. L. Hoskyns Abrahall[6]), jetzt durch W. Ramsay und Emily Aston[7]) ermittelt. Die Krystallwasserbestimmung in reinem Borax ergab B = 10,921[8]), und die Umwandlung von Borax in Chlornatrium lieferte B = 10,952 bis 10,966. E. Rimbach[9]) bediente sich zur Boratomgewichts-

[1]) Chem.-Ztg. **17**, 878. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 441 bis 471. — [3]) Ag = 107,93; Br = 79,955. — [4]) Compt. rend. **116**, 987 bis 989. — [5]) Vergl. Jahrb. d. Chem. **1**, 75 bis 76. — [6]) Ibid. **2**, 60. — [7]) Journ. chem. soc. **63**, 207 bis 217. — [8]) O = 16, Na = 23,05, Cl = 35,45. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 164 bis 171.

bestimmung dagegen der Erscheinung, dafs freie Borsäure Methylorange nicht verändert, und titrirte mit diesem Indicator reinen Borax durch Salzsäure; gefunden B = 10,945 [1]). — Die specifische Wärme des Bors wurde von H. Moissan und H. Gautier zwischen 100° und 0° neu bestimmt und gleich 0,3066, also ungefähr den bekannten Weber'schen Werthen entsprechend, gefunden. Das zu diesen Versuchen verwendete Material war das kürzlich von Moissan dargestellte reine amorphe Bor [2]). Dasselbe lieferte bis 100° die anormale Atomwärme 3,3, welcher Werth mit steigender Temperatur wächst.

Borcarbid entsteht nach Otto Mühlhäuser [3]) beim Erhitzen von Borsäure mit Kohlenstoff. Man mischt 100 Thle. Borsäurepulver mit 160 Thln. Kohle [4]) und legt die Mischung gleichmäfsig um einen Kohlenkern, welcher zwei Kohlenelektroden verbindet; als Wärmequelle dient ein Strom von 350 Amp. und 50 Volt Spannung. Die Einwirkung beginnt bald, Dämpfe und Gase entweichen, die Masse erweicht und Ausflüsse finden statt. Nach beendigter Reaction läfst man erkalten und findet durch die ganze Masse zerstreut das Borcarbid in metallisch glänzenden, schwarzen, kugeligen Gebilden. Die Analyse ergab das Atomverhältnifs B : C = 1 : 1, so dafs die Reaction wahrscheinlich entsprechend der Gleichung



$$B_2O_3 + 5C = B_2C_2 + 3CO$$

verläuft, und das Carbid die Constitution



$$B{\equiv}C{-}C{\equiv}B$$

besitzt. Borcarbid bildet sich fernerhin auch nach H. Moissan [5]), wenn man reines amorphes Bor in einem Kohlentiegel durch einen elektrischen Flammenbogen — 30 Volt und 40 Amp. oder mehr — erhitzt. Zunächst wird das Bor roth, strahlt dann lebhaft grünes Licht aus und verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen; hierbei setzen sich schwarze Massen an den Elektroden ab, welche nach Moissan aus Borcarbid bestehen.

Verbindungen des Borbromides mit Bromphosphorverbindungen wurden von Tarible [6]) näher untersucht und durch Einwirkung von Borbromid in CS_2-Lösung auf PBr_3, bezw. auf PBr_5 schön krystallisirende Verbindungen $PBr_3 . BBr_3$, sowie $PBr_5 . BBr_3$ erhalten. Es sind diese Versuche als Ergänzungen der umfangreichen Arbeiten von Besson über gemischte Halogenverbindungen des Bors zu betrachten, durch welche wir ein Borphosphorbromid, $BBr_3 . PH_3$, schon kennen gelernt haben [7]).

---

[1]) O = 16, H = 1,0032. — [2]) Jahrb. d. Chem. 2, 60 bis 62. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 92 bis 93. — [4]) Gepulverte Elektroden. — [5]) Compt. rend. 117, 423 bis 425. — [6]) Ibid. 116, 1521 bis 1524. — [7]) Jahrb. d. Chem. 1, 83.

Fernerhin liegt eine Anzahl von Untersuchungen über **Borate** vor, deren Zusammensetzung in vielen Fällen bis jetzt noch nicht zuverlässig bekannt war. Zum Theil hat dieses seinen Grund in der Neigung der Borate zur Bildung gröfserer Molekularcomplexe, zum Theil in der Ungenauigkeit der Methoden zur quantitativen Bestimmung der Borsäure. Letztere sind von H. Moissan[1]) untersucht worden, wonach die von Gooch mitgetheilte Methode, die auf der Bildung von abdestilirbarem Borsäuremethylester beruht, noch die besten Resultate liefert. Dieses Verfahren ist jedoch nicht einwandfrei, indem nach eingehenden Versuchen von A. Reischle[2]) selbst nach zwölfmaliger Destillation mit Methylalkohol im Rückstande immer noch Borsäure vorhanden war. Nach den bei diesen Versuchen gesammelten Erfahrungen scheint es in denjenigen Fällen, in welchen die Base des Borates als Sulfat wägbar ist, stets am besten, das Bor als Ammoniumborfluorid bei Gegenwart von Schwefelsäure zu verflüchtigen und hieraus den Borsäuregehalt zu ermitteln. Ist dieses Verfahren nicht anwendbar, so ist es am günstigsten, möglichst exact den Gehalt des Borates an Base und Krystallwasser durch mehrere Bestimmungen zu ermitteln und den Borsäuregehalt aus der Differenz zu nehmen; die so erhaltenen Werthe sind genauer als die nach Gooch's Methode gewonnenen Resultate. Unter Benutzung dieser analytischen Wege untersuchte A. Reischle[3]) die Alkaliborate neu, da sich erwarten liefs, dafs die Salze einer schwachen Säure mit den stärksten Basen noch am besten definirbar sind. Es wurden krystallisirt erhalten aus wässerigen Lösungen die neuen Verbindungen:



$$Rb_2B_4O_7 \,.\, 6\,H_2O \quad \text{und} \quad Li_2B_2O_4 : 16\,H_2O,$$

welches letztere nach näherer Untersuchung als ein $LiH_2BO_3 \,.\, 7\,H_2O$ aufzufassen ist. Aus alkoholischen Auflösungen von freier Borsäure und Metallalkoholaten (Li, Na), bezw. alkoholischen Lösungen der Oxyde (Rb, Cs) und alkoholischer Borsäure wurden erhalten:



$$LiBO_2,\ Na_2B_4O_7,\ Rb_2B_4O_7,\ Cs_2B_6O_{10}.$$

Ein **Manganborat**, das dem von Reischle erhaltenen LiH_2BO_3 oder $Li_2H_4(BO_3)_2$ entsprechend zusammengesetzt ist, wurde von W. N. Hartley und Hugh Ramage[4]) durch Fällung von Manganosulfatlösung mit Borax dargestellt; das Product lieferte bei der Analyse die Formel $MnH_4(BO_3)_2 \,.\, H_2O$.

Halogenborate wurden schliefslich von G. Rousseau und H. Allaire[5]) durch Ueberleiten von $FeCl_3$-, bezw. $ZnCl_2$-, bezw.

---

[1]) Compt. rend. **116**, 1084 bis 1091. — [2]) Ueber die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Borsäure von A. K. Reischle, mitgetheilt von G. Krüfs, Zeitschr. f. anorg. Chem. **4**, 111 bis 116. — [3]) Ibid. 166 bis 177. — [4]) Journ. chem. soc. **63**, 129 bis 137. — [5]) Compt. rend. **116**, 1195 bis 1197, 1445 bis 1446.

$CdCl_2$-Dämpfen über Calciumborat und Eisendraht, bezw. metallisches Zink oder Cadmium, oder auch durch Ueberleiten von Zinkbromiddämpfen über Calciumborat, oder von Bromdämpfen über Eisendraht und natürliches Calciumborat gewonnen, indem sich im Verbrennungsrohre Würfel und Tetraëder von

$6FeO.8B_2O_3.FeCl_2$, $6FeO.8B_2O_3.FeBr_2$, $6ZnO.8B_2O_3.ZnBr_2$ u. s. w.

absetzten.

Die specifische Wärme des Aluminiums beträgt nach J. Pionchon's[1]) Versuchen dicht vor dem Schmelzpunkte des Metalles 0,2894, und nach dem Schmelzen des Aluminiums 0,308. Diese Werthe liegen etwas höher als die von Th. W. Richards im voraufgegangenen Jahre bei 100° bis 0° ermittelte Zahl[2]); doch hatten auch die Richards'schen Versuche schon ein Steigen der specifischen Wärme auch für das Aluminium mit dem Anwachsen der Versuchstemperatur constatirt, so daſs Pionchon's Resultat insofern mit der früheren Bestimmung in Ueberstimmung steht; jedoch führen diese neuen Werthe zu ganz unverhältniſsmäſsig hohen Atomwärmen[3]) für Aluminium. Verbrennt man Aluminium unter mäſsiger Sauerstoffzufuhr, so entsteht eine graue Masse, die nach Pionchon[4]) neben Aluminium und Thonerde ein niederes Oxyd des Aluminiums enthalten soll; die gegebenen Daten scheinen nicht absolut zwingend zu dieser Annahme zu sein. Auch die Angreifbarkeit des Aluminiums schon durch Wasser ist im Interesse der Verwendbarkeit dieses Metalles zu Gebrauchsgegenständen im letzten Jahre eingehend untersucht worden[5]). Ferner sind von neueren Studien über das Aluminium noch zu erwähnen die Untersuchungen von A. Ditte über die Zersetzung der Alkalialuminate bei Gegenwart von Thonerde[6]), sowie durch Kohlensäure[7]).

Die Chemie der seltenen Erden, im Besonderen der Gadoliniterden, sei auch dieses Mal im Anschluſs an die dritte Hauptgruppe besprochen. Zunächst hat Lecoq de Boisbaudran seine früheren Untersuchungen über das Samarium[8]) auf spectroskopischem Wege fortgesetzt[9]), wodurch Lecoq zu der Ansicht gelangte, daſs die Samarerde zusammengesetzter Natur sein müsse. Auch E. Demarçay war früher derselben Anschauung,

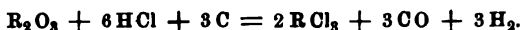
---

[1]) Compt. rend. **115**, 162 bis 165. — [2]) Jahrb. d. Chem. **2**, 63. — [3]) 7,84 bezw. 8,34. — [4]) Compt. rend. **117**, 328 bis 330. — [5]) Vgl. F. Mylius und F. Rose, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **12**, 77 bis 82, sowie Mittheilungen der physik.-techn. Reichsanstalt, ibid. S. 419 bis 422. — [6]) Compt. rend. **116**, 183 bis 185. — [7]) Ibid. p. 386 bis 388. — [8]) Jahrb. d. Chem. **2**, 63. — [9]) Compt. rend. **116**, 611 bis 613; **117**, 199 bis 201.

gelangte jedoch durch neuere Untersuchungen[1]) über die elementare Natur des Samariums zu dem gegentheiligen Ergebnifs. Ferner sei erwähnt, dafs A. E. Nordenskjöld[2]) eine gröfsere Anzahl von Molekulargewichtsbestimmungen von Gadoliniterden verschiedener Herkunft ausführte.

Wichtig sind die Untersuchungen von Wolcott Gibbs[3]) über die in Cerit, Samarskit, Gadolinit und Fergusonit enthaltenen Oxyde. Zunächst wurde die auch früher schon benutzte fractionirte Fällung der seltenen Erden mit Oxalsäure quantitativ geprüft und eine Erde mit $R^{III} = 137,25$ beispielsweise in fünf Fractionen ($R^{III} = 148,60$, $= 143,35$, $= 141,55$, $= 137,25$, $= 124,40$) zerlegt, wonach man, um schnell zu Yttererde zu gelangen, gleich $^4/_5$ der gemischten Erden als Oxalat ausfällen und den Rest weiter verarbeiten kann. Ferner wurde die verschiedene Zersetzlichkeit der Chloride in der Hitze zur Trennung der Erden von Gibbs mit Erfolg benutzt, sowie gezeigt, dafs das Filtrat der in der Kälte in den Lösungen von Samarskiterden durch Alkalisulfat erhaltenen Fällungen beim Kochen abermals einen Niederschlag liefert, aus dem sofort reine Yttererde ($R^{III} = 89,55$) abgeschieden werden konnte. Auch eine Anzahl weiterer Angaben über das Verhalten der Gadoliniterden im Besonderen gegen Luteo- und Roseo-Kobaltsulfate sind in der Gibbs'schen Mittheilung enthalten.

Eine sehr interessante Methode zur Darstellung von wasserfreien Chloriden der seltenen Erdmetalle verdanken wir O. Pettersson[4]). Das Verfahren besteht nach Pettersson darin, die Oxyde in Kohlenröhren, die durch Ausbohren dicker massiver Kohlenstäbchen der elektrischen Bogenlichtlampen erhalten waren, durch trockenes Chlorwasserstoffgas bei Weifsgluth in einem Schlösing'schen Gebläseofen zu zerlegen[5]); die Kohlenröhren befinden sich hierbei in Porcellanröhren. Die Reaction verläuft nach Pettersson so, als wenn die Salzsäure dissociirt und das entstandene Chlorgas mit Kohle und Metalloxyd flüchtiges Chlorid und Kohlenoxyd bildet:



$$R_2O_3 + 6\,HCl + 3\,C = 2\,RCl_3 + 3\,CO + 3\,H_2.$$

Dieses Verfahren zur Gewinnung neutraler wasserfreier Erdchloride ist sehr schön, erfordert zu seiner Durchführung naturgemäfs eine Reihe besonderer instrumenteller Hülfsmittel[6]), sowie auch die entsprechende Geschicklichkeit des Experimentators.

---

[1]) Compt. rend. **117**, 163 bis 164. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **47**, 1 bis 27. — [3]) Proc. Amer. Acad. Arts and Sciences **28**, 260 bis 279. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **4**, 1 bis 9. — [5]) Die Operation dauert 6 bis 8 Stunden, wonach die Schlösing'sche Compressionspumpe zweckmäfsig durch ein Wassertrommelgebläse zu ersetzen ist. — [6]) Siehe Figuren im Original.

Ueber die Aequivalentbestimmung der seltenen Erden führten G. Krüfs[1]), sowie G. Krüfs und A. Loose[2]) vergleichende Bestimmungen aus. Die Aequivalentbestimmung der Gadoliniterden durch Ueberführung von Oxyd in wasserfreies Sulfat ist hiernach vollkommen exact durchführbar, wenn man das Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure zunächst vorsichtig bei 200 bis 220° vornimmt und dann die Temperatur allmählich bis zur Gewichtsconstanz des Sulfates, jedoch nicht über 350° hinaus steigert. Will man sich nur ungefähr über das Aequivalent vorliegender Erden orientiren, so kann man dasselbe auch nach Krüfs und Loose (l. c.) durch Titration mit $^1/_{10}$ normaler Oxalsäure finden, indem man in möglichst neutraler Lösung die Erden mit einem geringen Ueberschufs von Oxalsäure fällt und diesen Ueberschufs mit Permanganat zurücknimmt.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die Gadoliniterden gegen Kaliumchromat. G. Krüfs und A. Loose[3]) versuchten nämlich, die Zersetzlichkeit der Salze der schwächeren Basen unter den Erden dadurch zu verstärken, dafs die Erden an schwache Säuren gebunden wurden. So wurden die Zersetzungserscheinungen zwischen Erdlösungen und neutralem Kaliumchromat in der Kälte, sowie in der Wärme eingehend durch Aequivalentbestimmungen der erhaltenen Erden und auch auf spectroskopischem Wege verfolgt. In der Kälte wirkt Kaliumchromat vornehmlich als Fällungsmittel für Didymchromat, in der Wärme dagegen als Mittel zur Ausscheidung von basischen Erbium- und Yttriumverbindungen. Demnach ist dieses Chromat in ganz eigenartiger Weise bei der Verarbeitung der seltenen Erden anzuwenden, indem man durch abwechselnde Fällung in der Kälte und in der Wärme aus einem Gemisch dieser Oxyde einmal die starken, dann die schwächeren Basen absondern und die zu trennenden Erden von zwei verschiedenen Seiten zugleich angreifen kann.

Eine Einwirkung von Kohle auf Salzlösungen seltener Erden findet nach G. Krüfs und K. Hofmann[4]) in der Weise statt, dafs poröse Kohle aus der neutralen Erdchloridlösung Hydroxyd an ihrer Oberfläche abscheidet, während Salzsäure in Freiheit gesetzt wird; zur Durchführung der Reaction erwärmte man die Salzlösung einige Stunden mit reiner Thierkohle auf dem Wasserbade. Nach dem Filtriren, Auswaschen und Verglühen der Kohle wurde die ausgeschiedene Erde gewonnen, gereinigt und analysirt. Die Kohle scheidet die schwächst-basischen Oxyde aus Erdgemischen, jedoch in geringen Mengen, aus; deshalb scheint diese Reinigungsmethode besonders bei der schliefslichen Rein-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 44 bis 59. — [2]) Ibid. 4, 161 bis 165. — [3]) Ibid. 3, 92 bis 107. — [4]) Ibid. 3, 89 bis 91.

darstellung dieser seltenen Erden empfehlenswerth zu sein, z. B. wenn es gilt, zu untersuchen, ob sich aus einer weifsen Yttererde nicht durch Abscheidung schwach basischer Bestandtheile geringe Mengen schwach gelblich gefärbter Erden gewinnen lassen. Auch durch Elektrolyse wurden Lösungen seltener Erden von G. Krüfs[1]) mit Unterstützung von K. Hofmann zerlegt, indem aus neutralen Chloridlösungen zunächst die schwachen Basen als Hydroxyde abgeschieden und dann nach dem Filtriren weitere Fractionen gewonnen wurden. Es erscheint dieses Verfahren verhältnifsmäfsig bequem zur Fractionirung der seltenen Erden. Am vortheilhaftesten hat sich jedoch das Verhalten der Gadoliniterden gegen Anilin und gegen salzsaures Anilin nach den Mittheilungen von G. Krüfs[2]) zur Trennung der Erden verwerthen lassen, denn als anstatt verdünnten Ammoniaks alkoholische Anilinlösungen als Fällungsmittel verwendet wurden, konnten Gemische der so schwer trennbaren Ytterbin-Erbin-Ytter-Erden verhältnifsmäfsig leicht in Oxyde mit beträchtlich verschiedenen Aequivalenten zerlegt werden. Verdünntes Ammoniak hatte sich als zu starke Base zur vortheilhaften Trennung von Gemischen dieser schwach basischen Oxyde erwiesen, weshalb alkoholische Lösungen substituirter Ammoniake als Fällungsmittel benutzt wurden. Im Besonderen das Anilin kann nach Krüfs in zwei verschiedenen Weisen zur Trennung der Erden angewendet werden, indem man entweder neutrale weingeistige Chloridlösungen mit Anilin in weingeistiger Lösung fractionirt fällt, oder indem man die Erdhydroxyde mit salzsaurem Anilin in entsprechender Weise behandelt. Letzteres Verfahren hat sich besonders zur Verarbeitung gröfserer Mengen vortheilhaft erwiesen. Zur Durchführung derselben läfst man die Erdchloridlösung salzsauer, fügt dann gleiche Gewichtsmengen Anilin, als Gramme Erde in Lösung sind, hinzu. Nachdem das Anilin in Lösung gegangen ist, kann man durch entsprechenden Ammoniakzusatz die gewünschte Quantität Erde ausfällen und die erhaltene Fraction 1 bis 2 Stunden bei 80° digeriren. Man sondert durch solche „Anilinfällungen“ die schwächstbasischen Bestandtheile von Erdgemischen ab und sammelt in den „Anilinlösungen“[3]) die stärksten Basen mit gröfserem Erfolge, als nach anderen Fällungsmethoden, da nach obigem Verfahren dem Anilin und Erdchlorid einerseits, dem Erdhydroxyd und dem salzsauren Anilin andererseits bei höherer Temperatur Zeit gelassen wird, in der Flüssigkeit in einen Gleichgewichtszustand zu kommen.

Diese Anilinmethode hat fernerhin die Untersuchungen über Erbinerde[4]) von G. Krüfs, sowie über die Holminerde[5])

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 60 bis 62. — [2]) Ibid. S. 108 bis 114. — [3]) Die man erhält, indem man verhältnifsmäfsig grofse Anilinfällungen ausführt und nur kleine Reste der Oxyde in Lösung läfst. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 353 bis 369. — [5]) Ibid. S. 407 bis 414.

und die Terbinerde[1]) von G. Krüfs und K. Hofmann ermöglicht. Die Resultate dieser Arbeiten sind kurz dahin zusammenzufassen, dafs die Erbin-Holmin-Terbin-Erden nach den von früheren Autoren angegebenen Methoden, sowie auch nach der Anilinmethode in der That dargestellt werden können, und dafs auch beim Fractioniren dieser Erden nach verschiedenen bekannten Methoden die für Er, Ho, Tr in diesen Erden gefundenen R^{III}-Werthe nicht wesentlich von den für Er, Ho und Tr früher gefundenen Atomgewichten abweichen. Durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf die Erdhydroxyde liefsen sich jedoch alle drei Yttererden in Oxyde mit verschiedenen Aequivalenten zerlegen, so dafs wir nicht berechtigt sind, diese Erden als einheitliche Oxyde zu betrachten.

Die Untersuchungen von H. Moissan über Darstellbarkeit des Diamanten haben im vergangenen Jahre weitgehendes Interesse wachgerufen. Zur Durchführung dieser Versuche, sowie einiger anderer höchst interessanter Reactionen waren sehr hohe Temperaturen erforderlich, welche uns jetzt in den elektrischen Oefen in verhältnifsmäfsig bequemer Weise zur Verfügung stehen. Der neue elektrische Ofen von Moissan[2]) besteht im Wesentlichen aus zwei über einander liegenden Kalkplatten; die untere nimmt die Substanz, sowie die Kohlenelektroden auf. Mit einem Flammenbogen von 450 Ampères und 70 Volts erzielt man eine Temperatur von 3000°. Ferner berichtet Moissan später noch über ein neues Modell eines elektrischen Ofens mit strahlender Wärme und beweglichen Elektroden[3]). Auch von E. Ducretet und L. Lejeune ist ein elektrischer Tiegel mit regulirendem Magneten zum Gebrauche im Laboratorium[4]), von Saladin ein elektrischer Ofen[5]) und auch von Otto Mühlhäuser ein elektrischer Schmelzofen[6]) beschrieben worden.

Man ist jetzt durch diese vorzüglichen Hülfsmittel in den Stand gesetzt, Erscheinungen beim Schmelzen und Verflüchtigen von Substanzen bei solchen Temperaturen zu studiren, welche uns bisher nicht zugänglich waren. So zeigte Moissan[7]) selbst, wie im elektrischen Ofen bei 2500° Kalk, Strontian, Magnesia in wenigen Minuten schmelzen und dann in schönen Krystallen sich beim Erkalten ausscheiden. Bei 3000° wird Kalk vollständig flüssig und zum Theil elektrolysirt; das entstehende Calcium bildet mit den

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 27 bis 43. — [2]) Compt. rend. 115, 1031 bis 1033. — [3]) Ibid. 117, 679 bis 682. — [4]) Ibid. 116, 639 bis 640. — [5]) Bull. soc. chim. 9, 133 bis 136. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 109 bis 110. — [7]) Compt. rend. 115, 1031 bis 1036; 116, 1222 bis 1224, 1429 bis 1434.

Kohlenelektroden hierbei ein noch bei Rothgluth flüssiges Kohlenstoffcalcium. U_2O_3 liefert zunächst UO und wird bei Steigerung der Temperatur auf 3000° leicht zu Metall reducirt. Titansäure gab schwarze Krystalle von TiO, die bei hoher Temperatur sich verflüchtigten. Zirkon, sowie Bergkrystalle wurden von Moissan durch einen Strom von 360 Amp. und 70 Volts in 7 bis 8 Minuten zum Schmelzen und Sieden gebracht; bei höheren Stromspannungen gelang es, beispielsweise Thonerde vollständig zu verflüchtigen. Schmolz man Bergkrystall mit überschüssiger Kohle unter dieser Versuchsbedingung, so erhielt man sofort reines Siliciummetall. Auch ist es Moissan bei Anwendung starker Ströme gelungen, Elemente wie Platin, Gold, Mangan, Uran, Silicium, Kohlenstoff zu verflüchtigen, so dafs Moissan annimmt, dafs bei diesen hohen Temperaturen lediglich einige Verbindungen von Metallen mit Bor, mit Silicium oder mit Kohlenstoff der Verflüchtigung Widerstand leisten.

Diese vorzüglichen Hülfsmittel zum Arbeiten bei hohen Temperaturen benutzte H. Moissan zur Darstellung von Kohlenstoff unter hohem Druck, bei welcher Operation Moissan geringe Mengen von Diamanten erhielt[1]).

Läfst man nach Moissan Eisen, das bei 1100 bis 1200° mit Kohlenstoff gesättigt ist, erkalten, so erhält man Gemenge von amorpher Kohle und Graphit; sättigt man bei 3000° und läfst erkalten, so krystallisirt nur Graphit in schönen, glänzenden Krystallen aus. Läfst man diese Krystallisation von Kohlenstoff unter hohem Druck vor sich gehen, so bildet sich theilweise Diamant. Zur Gewinnung solcher Versuchsbedingungen comprimirte Moissan gereinigte Zuckerkohle in einem verschliefsbaren Cylinder aus Gufseisen, und tauchte denselben in Gufseisen, das im elektrischen Ofen zum Schmelzen gebracht war, ein. Der Tiegel wurde bald wieder herausgezogen und schnell erkaltet; der weiche Tiegel wird äufserlich schnell mit einer Kruste von festem Eisen überzogen, und es kommt dann die Eigenschaft des Gufseisens, sich im Momente des Erstarrens stark auszudehnen, zur Geltung in Form von Druck auf die im Cylinder befindliche Kohle. Der ganze Regulus wurde mit Salzsäure behandelt, und aus den zurückbleibenden Massen von Graphit nach entsprechenden Behandlungen der kastanienbraunen Massen mit Königswasser, kochender Schwefelsäure, Flufssäure, Kaliumchlorat und rauchender Salpetersäure, kochender Flufssäure und Schwefelsäure, mittelst Bromoform in verschiedenen Fällen kleine Krystallfragmente von theils schwarzem, theils durchsichtigem Diamant isolirt. Die schwarzen Kryställchen entsprachen vollkommen den in der Natur vorkommenden „Carbonados“, besafsen ein specifisches Gewicht von 3 bis 3,5, ritzten Rubin und ver-

[1]) Compt. rend. 116, 218 bis 224.

brannten bei 1000° im Sauerstoffstrome. Die durchsichtigen Stücke zeigten alle Eigenschaften des natürlichen Diamanten, und hinterließen nach dem Verbrennen im Sauerstoffstrome bei 1050° eine gelbliche Asche in gleicher Weise, wie dieses auch an zahlreichen Proben farbloser natürlicher Diamanten beobachtet wurde[1]).

Ferner untersuchte Moissan[2]) die Verbrennungstemperatur des Diamanten an einer größeren Anzahl von Proben eingehender und fand, daß sie zwischen 760° und 875° schwankt, und im Allgemeinen um so höher liegt, je härter der Diamant ist. Wasserstoff, Chlor, Fluorwasserstoff reagiren bei 1200° nicht, dagegen bildet Schwefeldampf schon bei 900 bis 1000° auch mit Diamant Schwefelkohlenstoff. Auch von C. Friedel[3]) liegen interessante Beobachtungen, welche er bei Versuchen zur Darstellung von Diamanten machte, vor. Friedel ließ Schwefel unter Druck auf kohlenstoffreiches Gußeisen bei circa 500° einwirken und erhielt, nach Entfernuug des Eisensulfürs und rückständigen Kohlenstoffes mit rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat, geringe Mengen eines schwarzen Pulvers, das Saphir ritzte. Friedel war nach Auffindung des primären Vorkommens von Diamant im Meteoreisen von Cañon Diablo auf den Gedanken gekommen, daß neben dem Eisen auch der Schwefel des Muttergesteines eine Rolle bei der Diamantbildung gespielt habe, da sich dort der Kohlenstoff in Troilit (FeS) eingebettet vorfand. Desgleichen hat J. Werth Betrachtungen über die Entstehung des Diamanten[4]) mitgetheilt. Ferner ist zu erwähnen, daß nach Versuchen von H. Moissan über die Einwirkung des elektrischen Flammenbogens auf den Diamanten[5]) der Diamant im Kohlentiegel durch einen Strom von 30 Volt und 40 Amp. sich stark aufbläht und in Graphit übergeht. Auch aus den Versuchen von G. Rousseau[6]) über die cyklische Verdichtung von Kohlenstoff geht hervor, daß man durch den elektrischen Flammenbogen zunächst alle Kohlenarten in Graphit verwandeln kann, daß man ferner Graphit theilweise in schwarzen Diamant überführen und bei Steigerung des Hitzegrades den Diamant wiederum in Graphit verwandeln kann. Es findet der Kreislauf: Graphit—Diamant—Graphit nach Rousseau zwischen 2000° und 3000° statt[7]). Als Quelle für Kohlenstoff diente Acetylen, als

[1]) Vergl. Analyse von Diamantaschen von H. Moissan, Compt. rend. 116, 458 bis 460. Die Asche enthielt stets Fe und Si und in mehreren Fällen auch Ca. Der Diamant enthält nach ferneren Untersuchungen von H. Moissan (Compt. rend. 116, 460 bis 463) weder Wasserstoff noch Kohlenwasserstoffe — [2]) Compt. rend. 116, 460 bis 463. — [3]) Ibid. p. 224 bis 226. — [4]) Ibid. p. 323 bis 326. — [5]) Ibid. 117, 423 bis 425. — [6]) Ibid. p. 164 bis 167. — [7]) Auch über die beiden Modificationen „Graphit" und „Graphitit" liegen neuere Mittheilungen vor: W. Luzi, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 890 bis 895 und H. Moissan, Compt. rend. 116, 608 bis 611. Vergl. Jahrb. d. Chem. 2, 64.

Wärmequelle der Flammenbogen einer Dynamomaschine von 80 Volts und 25 Ampères.

Auch wurden von Moissan[1]), wie auch von K. Chrustschoff[2]) geringe Mengen von Diamant in der Weise gewonnen, dafs man in siedendem Silber reichlich Kohlenstoff auflöste. Liefs man zunächst oberflächlich durch Abschrecken das Silber erstarren und dann langsam erkalten, so krystallisirte der Kohlenstoff unter dem Drucke des erstarrenden Silbers zum Theil in Form von Diamant aus. Bei dieser Reaction bildet sich nach Chrustschoff zunächst das Kohlenstoffsilber Ag_2C. Eine Reihe von Kohlenstoff- und Siliciummetallen ist von Paul Rucktäschel[3]) untersucht worden. Das gröfste Interesse aus dieser Classe von Körpern beansprucht jedoch das Kohlenstoffsilicium selbst, das „Carborundum“, welches von H. Moissan[4]), sowie im Besonderen von Otto Mühlhäuser[5]) eingehend studirt worden ist.

Erhitzt man ein Gemenge von Quarzsand und Koks zusammen mit Kochsalz im elektrischen Ofen auf 3500°, so vollzieht sich die Reaction:



$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO.$$

Die Beschickung des elektrischen Ofens geschieht in der Weise, dafs man die Masse gleichmäfsig um einen Kohlenstoffkern lagert, welcher die Elektroden verbindet. Läfst man den Strom hindurchgehen, so erkennt man nach Mühlhäuser (l. c.) bald den Beginn der Reaction an der Bildung von Gasen; gelbe und blaue Flämmchen flackern auf. Steigert man die Hitze, so hört das Wandern der Flämmchen auf, die Gase brennen ruhig und stark aus einer und derselben Quelle. Verstärkt man den Strom abermals, so durchbrechen die aus der Masse kommenden Gase brausend die Decke der Masse, die inwendig geschmolzen ist; das Ganze gewährt das Bild eines in Thätigkeit befindlichen Vulkanes. Stellt man dann nach Schwächerwerden der Gasentwickelung den Strom ab und läfst erkalten, so gelingt es durch mechanische Trennungsweise, das krystallisirte Kohlenstoffsilicium, welches das Hauptproduct der Reaction ist, zu isoliren. Die Krystalle von $Si \equiv C$ sind bläulich bezw. gelbgrün, specifisches Gewicht = 3,22 bei 15° (Mühlhäuser), 3,12 (Moissan). In ganz reinem Zustande ist das Kohlenstoffsilicium nach Moissan farblos; es ritzt Chromstahl, sowie Rubin und scheint wegen dieser Eigenschaft als Schleifmittel werthvoll zu sein. Dasselbe wird zur Zeit schon technisch dargestellt; wir verdanken das Fabrikationsverfahren, das im Wesentlichen oben

[1]) Compt. rend. 116, 218 bis 224. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 105. — [3]) Inaugural-Dissertation 1893. Dresden. — [4]) Compt. rend. 117, 425 bis 428. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 105 bis 125.

geschildert ist, dem Elektrotechniker Edward Acheson [1]), dem Entdecker der Krystalle von Carborundum, Kohlenstoffsilicium.

Das specifische Gewicht des Kohlenoxydes wurde von A. Leduc [2]) in Uebereinstimmung mit früheren Versuchen = 0,9670 ermittelt, woraus sich das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 11,913 ergiebt. Die Vorgänge bei der Verbrennung von Kohle an der Luft wurden sehr eingehend von R. Ernst [3]) studirt und festgestellt, dafs die CO_2-Bildung bei 400° beginnt, bis zu 700° anwächst, bei höherer Temperatur wieder abnimmt, und dafs über 995° Kohle an der Luft nur noch zu Kohlenoxyd verbrennt. Ferner sind noch Untersuchungen über Oxydation des Chloroforms mit Chromsäure und über die Darstellung von Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff von H. Erdmann [4]), sowie Mittheilungen von Béla von Lengyel [5]) über ein neues Kohlenstoffsulfid, C_3S_2, tiefrothe Flüssigkeit, specifisches Gewicht 1,27, und von A. Besson [6]) über ein Kohlenstoffchlorojodid, CCl_3J — Siedepunkt 142°, Schmelzpunkt 19° — zu erwähnen.

Ueber die Chemie der anderen Elemente der vierten Hauptgruppe liegen nur wenig neuere Untersuchungen vor. Metallisches Silicium gewann H. N. Warren [7]) in sehr schön ausgebildeten Krystallen durch Einschmelzen von Aluminium mit einem Gemenge von 4 Thln. Kaliumsiliciumfluorid, 1 Thl. Chlorkalium und 2 Thln. Kaliumcarbonat. Die zuerst entstandene Legirung von Aluminium und Silicium, welche circa 80 Proc. Si enthielt, wurde abermals mit Aluminium behandelt und Siliciummetall gewonnen.

Von den Natriumsilicaten scheint nach F. Kohlrausch's Untersuchungen [8]) $Na_2S_2O_5$ als kieselsäurereichste Verbindung zu existiren; ferner wurde von H. Traube [9]) ein weifses, säureunlösliches, krystallisirtes Zinksilicat gewonnen, das kleine rhombische Prismen bildet, dem natürlichen Enstatit, $MgSiO_3$, isomorph und demnach als Zinkpyroxen zu bezeichnen ist.

Ueber das Titan liegen, aufser einigen specifischen Gewichtsbestimmungen von reinem Metall (gefällt 3,547) durch K. B. Hofmann [10]), nur wenige Beobachtungen von L. Bourgeois [11]) über künstliche Darstellung von Titanaten vor [12]),

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 105. — 2) Compt. rend. 115, 1072 bis 1074. — 3) Dissertation. Giessen 1893. — 4) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1990 bis 1994. — 5) Ibid. S. 2960 bis 2968. — 6) Compt. rend. 115, 1078 bis 1079. — 7) Chem. News 67, 136 bis 137. — 8) Ueber Lösungen von Natriumsilicaten, insbesondere auch über einen Einflufs der Zeit auf deren Constitution, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 773 bis 791. — 9) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2735 bis 2736. — 10) Ibid. S. 1025 bis 1026. — 11) Bull. soc. franc. Min. 15, 194 bis 195. — 12) Vergl. Jahrb. d. Chem. 2, 65.

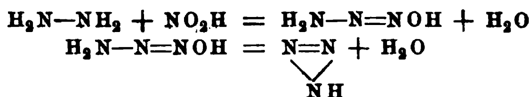
die durch Zusammenschmelzen von Titansäure mit den betreffenden Chloriden gewonnen wurden.

Zur Gewinnung von Zirkon- und Thoriummaterialien aus Zirkonen, bezw. aus Thoriten, Orangiten, sind die Mittheilungen von L. Troost[1]) von Interesse, nach welchen eine Mischung von z. B. Zirkonerde und Zuckerkohle, im Kohlentiegel in einer Kohlensäureatmosphäre einem Strome von 30 bis 35 Amp. und 70 Volt ausgesetzt, zunächst ein Carbid, ZrC_2, liefert, dessen Kohlenstoffgehalt sich bei weiterer Behandlung verringern läfst. Man kann demnach die fein gepulverten Mineralien in geschilderter Weise im elektrischen Ofen mit Kohle behandeln, hierbei den gröfsten Theil vorhandener Kieselsäure verflüchtigen und das Material an ZrO_2 und ThO_2 stark anreichern. Reinigt man Thorerde auf nassem Wege, so ist nach P. Jannasch, J. Locke und J. Lesinsky[2]) die Löslichkeit des Thoriumoxalates in Ammonoxalat sehr vortheilhaft zu verwerthen, um die Thorerde von den Ceriterden zu trennen. Ferner gewannen diese Autoren krystallisirtes Thoriumbromid und Thoriumjodid von noch nicht vollkommen sicher bestimmter Zusammensetzung.

Auch die Schwefelverbindungen des Thoriums wurden neuerdings von Gerhard Krüfs und Conrad Volck[3]) untersucht; die Resultate dieser Arbeiten sollen im folgenden Jahresberichte zusammen mit dem erst kürzlich (1894) veröffentlichten Abschlufs dieser Versuche mitgetheilt werden.

Von den Studien aus der Stickstoffgruppe ist die Fortsetzung der Arbeiten über das Hydrazin, sowie über die Stickstoffwasserstoffsäure[4]) von besonderer Wichtigkeit. Nach Th. Curtius[5]) läfst sich eine verdünnte Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure für Vorlesungszwecke leicht in der Weise darstellen, dafs man die Destillationsproducte von As_2O_3 und HNO_3 so lange in verdünnte Hydrazinhydratlösung einleitet, bis anhaltende Gasentwickelung beginnt; auch kann man die Dämpfe zunächst auf Eis condensiren und dann die blaue Flüssigkeit in verdünnte Hydrazinhydratlösung eintragen. Angelo Angeli[6]) hat in analoger Weise durch Einwirkung von Silbernitritlösung auf Hydrazinsulfatlösung sofort das explosive stickstoffwasserstoffsaure Silber gewonnen; die Reaction verläuft nach Angeli wahrscheinlich wie folgt:

[1]) Compt. rend. 116, 1227 bis 1230, 1428 bis 1429. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 283 bis 287. — [3]) Ibid. S. 75 bis 79. — [4]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 1, 91 bis 93; 2, 66. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1263. — [6]) Atti d. R. Accad. d. Lincei 12, 569.



$$H_2N-NH_2 + NO_2H = H_2N-N=NOH + H_2O$$
$$H_2N-N=NOH = N=N + H_2O$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \diagdown\diagup$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad NH$$

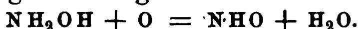
Die Reaction ist glatt als Vorlesungsversuch durchführbar; wenige Augenblicke nach dem Zusammenbringen der beiden concentrirten Lösungen fällt der weifse krystallinische Niederschlag von N_3Ag, der nach dem Filtriren feucht auf ein Drahtnetz gebracht und zur Explosion erhitzt werden kann.

Das Hydrazin selbst ist von Th. Curtius[1]) weiter in eingehendster Weise studirt worden, worüber zum Theil auch im Berichte über die Fortschritte in der organischen Chemie referirt sein wird. Hier sei erwähnt, dafs Curtius und Schrader eine gröfsere Anzahl von Doppelsulfaten, sowie Doppelchloriden von der allgemeinen Zusammensetzung:

$$(N_2H_4)_2H_2SO_4 \, . \, \overset{II}{R}SO_4 \quad \text{und} \quad N_2H_4HCl \, . \, \overset{I}{R}Cl$$

darstellten[2]). Die Isolirung des freien Diamides N_2H_4 gelang zunächst nicht.

Freies Hydroxylamin wurde von M. C. A. Lobry de Bruyn[3]) durch Zersetzung von $NH_2OH.HCl$ mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung und fractionirte Destillation unter vermindertem Druck gewonnen. Dieses de Bruyn'sche Verfahren modificirte J. W. Brühl[4]) dahin, dafs er das Filtrat von dem bei der Reaction abgeschiedenen Kochsalz ohne voraufgehende Concentration mit dem Brühl'schen Vacuumapparate[5]) unter möglichst geringem Drucke rasch destillirte (Ausbeute bis zu 90 Proc.). Die physikalisch-chemische Untersuchung macht nach Brühl die einfache Formel $H_2N.OH$ wahrscheinlich. Nach de Bruyn bildet das Hydroxylamin Blättchen oder harte Nadeln, Schmelzpunkt 33,05°, Siedepunkt 58° bei 22 mm Druck, specifisches Gewicht = circa 1,235. Bei der Einwirkung von Natrium entsteht $NaONH_2.NH_3O$. Auch wurde die Zersetzung des Hydroxylamins unter dem Einflusse von Natriumhydroxyd durch S. Kolotow[6]) studirt. Die Zersetzungsproducte sind $NH_3 + N_2 + H_2O$, bezw. $NH_3 + N_2O + H_2O$, bezw. $NH_3 + HNO_2 + H_2O$, so dafs mehrere Reactionen neben einander verlaufen. Auch gelang es Kolotow, nach Oxydation von Hydroxylamin mit Natriumhypobromit in alkalischer Lösung, sowie auch durch Permanganat in saurer Lösung, geringe Mengen von $AgNO$ zu erhalten:

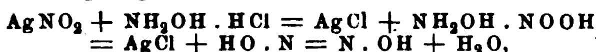


$$NH_2OH + O = NHO + H_2O.$$

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 403 bis 410. — 2) Näheres hierüber siehe Metall-Doppelsalze des Diammoniums und Diamids von F. Schrader. Inaugural-Dissertation, Kiel 1893. — 3) Rec. trav. chim. 11, 18 bis 50. — 4) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2508 bis 2520. — 5) Ibid. 21, 3339. — 6) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 295 bis 296.

Ferner entsteht nach Mittheilungen von C. Paal[1]) zur Kenntnifs der untersalpetrigen Säure aus Silbernitrit und salzsaurem Hydroxylamin bei 0° zuerst Hydroxylaminnitrit und hierauf untersalpetrige Säure:



$$AgNO_2 + NH_2OH . HCl = AgCl + NH_2OH . NOOH$$
$$= AgCl + HO . N = N . OH + H_2O,$$

die sich als Silbersalz ausfällen läfst, Ausbeute gering. Wendet man einen Ueberschufs von Silbernitrit an, so wird die Ausbeute gesteigert, und zwar gelangt man auf dem von Paal angegebenen Wege zu einem unlöslichen, rein gelben Doppelsalz von Silbernitrit und Silberhyponitrit: $Ag_2N_2O_2 . 2AgNO_2$, welches sich vom $AgNO$, bezw. $Ag_2N_2O_2$ durch noch gröfsere Wärme- und Lichtempfindlichkeit unterscheidet. Auch gelangte A. Thum[2]) nach seinen Beiträgen zur Kenntnifs der untersalpetrigen Säure, entsprechend dem Vorgange $HO.NH_2 + ONOH = H_2O + HON = NOH$, und ferner ebenso wie Kolotow durch Einwirkung von Permanganat auf Hydroxylamin zu untersalpetriger Säure. Auch eine kalte alkalische Kupferoxydlösung liefert mit Hydroxylamin nach Thum geringe Mengen untersalpetriger Säure. Aus Jodkalium macht die saure Lösung von $(NOH)_2$ kein Jod frei. Auch von S. Tanatar[3]) sind Salze der untersalpetrigen Säure nach der Reaction: Salpetrige Säure + Hydroxylamin gewonnen worden.

Die bekannten Bildungsweisen von Stickoxydul, Erhitzen von Nitraten mit Ammonsalzen, sind kritisch besprochen und experimentell untersucht worden von Watson Smith[4]), nach welchem Autor Natrium-, sowie Bleinitrat beim Glühen mit Ammoniumsulfat gleich gute Ausbeuten, und zwar gröfsere Mengen von Stickoxydul, als Baryumnitrat + Ammoniumsulfat, oder Natriumnitrat + Ammoniumphosphat liefern. Als Schmelzpunkt vom verflüssigten Stickoxydul wurde durch W. Ramsay und J. Shields[5]) — 102,3° und als Siedepunkt bei Atmosphärendruck von den gleichen Autoren — 89,8° bestimmt.

Die Dichte des Stickstoffoxydes wurde von A. Leduc[6]) zu 1,0387 ermittelt, welche Bestimmungen Schwierigkeiten bereiteten, da auch das aus der Verbindung mit Eisenchlorür ausgetriebene Stickoxyd sich nicht als absolut rein erwies und Spuren von freiem Sauerstoff zu enthalten schien.

Die Frage nach der Constitution der gefärbten Salpetersäure ist im letzten Jahresberichte eingehend besprochen worden[7]); zur

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1026 bis 1028. — [2]) Monatsh. f. Chem. 12, 294 bis 310. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 342 bis 345. — [4]) Journ. soc. chem. ind. 11, 867 bis 869; 12, 10 bis 11. — [5]) Journ. chem. soc. 63, 833 bis 837. — [6]) Compt. rend. 116, 322 bis 323. — [7]) Jahrb. d. Chem. 2, 69.

Klärung dieser interessanten Frage liegen auch aus diesem Jahre einige Beiträge vor, und zwar von L. Marchlewski, Ueber die Ursache der verschiedenen Färbungen von salpetriger Säure[1]), und vom gleichen Autor, Zur Frage nach der Existenzfähigkeit der salpetrigen Säure in wässeriger Lösung[2]), sowie von B. Liljenstern und L. Marchlewski, Zur Kenntnifs der Zersetzung der salpetrigen Säure in Lösungen von Salpetersäure[3]). Hydrate der Salpetersäure waren nach Gefrierpunktsbestimmungen wässeriger Salpetersäurelösungen nach den Bestimmungen von Spencer Umfreville Pickering[4]) in den beiden Formen $HNO_3 . 3H_2O$ und $HNO_3 . H_2O$ wahrscheinlich; $HNO_3 . 3H_2O$ wurde von Pickering jetzt in Krystallen isolirt.

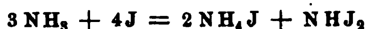
Ueber die qualitative und quantitative Bestimmung von Nitraten und Nitriten liegt eine gröfsere Anzahl von Untersuchungen vor, welche im Folgenden kurz zusammengestellt seien: Hippolyte Grüner[5]), Ueber die jodimetrische Bestimmung von Nitraten; A. Devarda[6]), Ueber die directe Bestimmung des Stickstoffs im Salpeter; Th. F. Schmidt[7]), Bestimmung des Stickstoffs in Salpeter und Salpetergemischen durch Reduction der Salpetersäure; C. F. Roberts[8]), Ueber die Reduction der Salpetersäure durch Ferrosalze; Ch. M. v. Deventer[9]), Ueber eine wenig bekannte Reaction auf Nitrite und ihre Anwendungen (Gelbfärbung einer essigsauren Ferrocyankaliumlösung auch durch sehr verdünnte Nitritlösungen — Schäffer'sche Reaction); Ch. M. v. Deventer und B. H. Jürgens[10]), Ueber die Anwendung der Schäffer'schen Reaction auf die Untersuchung des Trinkwassers, und schliefslich noch von Ch. M. v. Deventer[11]), Berichtigung zur Mittheilung über die gasometrische Bestimmung von Nitriten mittelst der Schäffer'schen Reaction. Im Anschlufs hieran sei darauf hingewiesen, dafs nach einer Mittheilung von E. Hardy[12]), Ueber die Anwendung der Tonschwingungen zur Analyse von Gemischen zweier Gase von verschiedener Dichte gasometrische Bestimmungen auch auf akustischem Wege ausgeführt werden können. Die akustische Gasanalyse beruht darauf, dafs zwei Orgelpfeifen, welche mit reiner Luft angeblasen, denselben Ton geben, in einem Intervall

---

[1]) Chem. News 66, 271 bis 273. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 88 bis 91. — [3]) Ibid. S. 288 bis 292. — [4]) Journ. chem. soc. 63, 436 bis 443. — [5]) Amer. Journ. science (Sill.) [3] 46, 42 bis 50. — [6]) Chem.-Ztg. 16, 1952. — [7]) Ibid. 17, 173. — [8]) Amer. Journ. science (Sill.) [3] 46, 126 bis 134. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 589 bis 593. — [10]) Ibid. S. 932 bis 939. — [11]) Ibid. S. 958. — [12]) Compt. rend. 117, 573 bis 574.

erklingen, wenn sie mit Gasen von verschiedenem specifischen Gewicht gespeist werden. Speist man die eine Pfeife mit Luft, die andere mit einem technischen Gas, das ja stets lufthaltig ist, so kann man durch Feststellung der Schwingungszahlen der Töne einen Rückschlufs auf die Menge fremden Gases, welches im technischen Producte der Luft beigemengt ist, machen; die qualitative Zusammensetzung des zu untersuchenden Gases mufs natürlich bekannt sein. Der zur akustischen Gasanalyse verwandte Apparat heifst „Formenephon“ und wird beispielsweise zur Erkennung und Untersuchung von schlagenden Wettern in Bergwerken verwandt.

Beiträge zur Kenntnifs des Jodstickstoffes verdanken wir J. Szuhay[1]), der im Besonderen das Einwirkungsproduct von wässerigem Ammoniak auf eine mit Jod fast gesättigte concentrirte Jodkaliumlösung untersuchte. Hierbei bilden sich nach Szuhay nur Jodammon und der Jodstickstoff HNJ_2 (Analyse durch Titration mit schwefliger Säure), wonach sich die Einwirkung von Jod auf Ammoniak unter diesen Umständen nach der Gleichung



$$3\,NH_3 + 4\,J = 2\,NH_4J + NHJ_2$$

vollzieht. Auch gelang es Szuhay, im HNJ_2 den Wasserstoff durch Silber zu ersetzen und $AgNJ_2$ darzustellen, wonach dieser Jodstickstoff eine schwache Säure ist.

Der rothe Phosphor ist eingehend von J. W. Retgers[2]) studirt worden; die Untersuchung dieses rothen, zumeist „amorph“ genannten Phosphors hatte schon deshalb Interesse, da die eigenthümliche Structur des sandig anzufühlenden rothen Phosphors die Bezeichnung „amorph“ für diese Phosphormodification nicht sehr wahrscheinlich erscheinen liefs. Retgers untersuchte diese Modification im polarisirten Licht[3]), und fand, dafs der rothe Phosphor nicht amorph, sondern krystallinisch (wahrscheinlich hexagonal) ist. Den „schwarzen Phosphor“ von Thénard hält auch Retgers nicht für eine eigene Modification, sondern betrachtet ihn als wahrscheinlich besonders durch Phosphorarsen verunreinigten Phosphor[4]). Auch nach allen Beobachtungen, welche J. W. Retgers über die Umwandlung des gelben Phosphors in den rothen[5]) machte, gelangte dieser Autor zu der Ansicht, dafs eine amorphe Modification des Phosphors nicht existirt. (Vergl. hierzu die Bemerkungen von W. Muthmann[6]) über den rothen Phosphor.)

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1933 bis 1945. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 399 bis 403. — [3]) Und zwar in Jodmethylen, um durch die starke Lichtbrechung desselben die Totalreflexion aufzuheben. — [4]) Vergl. hierzu auch Jahrb. d. Chem. 2, 69. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 211 bis 230. — [6]) Ibid. 4, 303 bis 304.

Die Phosphorschwefelverbindungen [1]) wurden von A. Helff [2]) untersucht, wonach P_4S und P_4S_2 als Lösungen von Schwefel in Phosphor zu betrachten sind; in den Körpern P_4S_3, P_4S_5, P_4S_6 und P_4S_7 liegen jedoch chemische Verbindungen vor.

Von den Arbeiten über phosphorsaure Salze ist zunächst eine interessante Untersuchung über einige Alkaliorthophosphate von Ludwig Staudenmaier [3]) hervorzuheben. Es sollte untersucht werden, ob sich nicht zwei isomere Natriumkaliumpyrophosphate entsprechend den Constitutionsformeln



darstellen liefsen. Wenn der Abschlufs dieser Untersuchung auch noch nicht gegeben ist, so liegen doch durch diese Veröffentlichung bis jetzt folgende Resultate über die Alkaliorthophosphate vor: „1. Dikaliumphosphat ist bis jetzt nicht krystallisirt erhalten worden, und alle darauf bezüglichen Angaben in der Literatur sind unrichtig. Was Berzelius für Dikaliumphosphat hielt, ist wahrscheinlich die unter Nr. 2 erwähnte intermediäre Verbindung. 2. Aus einer Monokaliumphosphat und Kaliumcarbonat enthaltenden wässerigen Lösung erhält man die Verbindung



$$K_5H_4(PO_4)_3 + H_2O = 2K_2HPO_4 . KH_2PO_4 + H_2O.$$

3. Aus Monokaliumphosphat und 1 Mol. Kali haltender Lösung erhält man eine Verbindung von der Formel



$$K_7H_5(PO_4)_4 + 2H_2O = 3K_2HPO_4 . KH_2PO_4 + 2H_2O.$$

4. Kalium-, Ammonium- und Natriumphosphat geben mit überschüssiger Phosphorsäure fünffachsaure Salze von der Formel



$$\overset{I}{M}H_5(PO_4)_2."$$

Bezüglich der Magnesiumphosphate ist zu erwähnen, dafs nach Untersuchungen von Julius Stocklasa [4]) die von Debray [5]), Bergmann [6]), Rammelsberg [6]), Fourcroy [6]) beschriebenen Diphosphate Gemische und Zersetzungsproducte des von Stocklasa aus Orthophosphorsäure und kohlensaurer Magnesia gewonnenen Salzes $MgHPO_4 . 3H_2O$ sind.

Die hexametaphosphorsauren Salze sind eingehend von Hugo Lüdert [7]) untersucht worden. Bekanntlich bildet die Hexa-

---

[1]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 1, 96. — [2]) Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen von Phosphor mit Schwefel und Schmelzpunkte von Gemengen beider Elemente. Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 196 bis 222. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 383 bis 396. — [4]) Ibid. 3, 67 bis 75. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. 97, 116. — [6]) Gmelin-Krauts' Handbuch 2, 446. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 15 bis 41.

metaphosphorsäure das letzte Glied der Reihe, in welche Fleitmann [1]) die verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure einreihte; sie wird hiernach entstanden gedacht aus



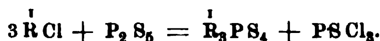
$$6\,P_2O_5 + 6\,H_2O = H_{12}P_{12}O_{36} = 2\,H_6P_6O_{18}.$$

Ueber die Verbindungen dieser Metaphosphorsäure lagen bisher nur einige Daten vor, z. B. über das $Na_6P_6O_{18}$ (Graham'sches Salz). Zum Theil als flockige Niederschläge, zum Theil aber auch nur in Form gallertartiger Niederschläge erhielt und analysirte H. Lüdert die Verbindungen



$Ag_6P_6O_{18}$, $Pb_3P_6O_{18}$, $Ba_3P_6O_{18}$, $Sr_3P_6O_{18}$, $Hg_6P_6O_{18}$, $Cu_3P_6O_{18}$, $Ca_3P_6O_{18}$, $Mn_3P_6O_{18}$, $Fe_3P_6O_{18}$, $Ni_3P_6O_{18}$, $Hg_3P_6O_{18}$.

Normale Sulfophosphate, aus welcher Reihe wir die Darstellung des ersten Repräsentanten — $(C_2H_5)_3PS_4$ — Carius [2]) verdanken, wurden im vergangenen Jahre von Emanuel Glatzel [3]) beschrieben. Es ist Glatzel gelungen, eine grofse Anzahl von Metallsulfophosphaten als wohl charakterisirte Verbindungen auf trockenem Wege in der Hitze zu gewinnen; es wurde das normale Zink-, Nickel-, Blei-, Stanno-, Wismuth-, Cupro- und Silbersulfophosphat durch Einwirkung von Metallchlorid auf Phosphorpentasulfid dargestellt, wobei Thiophosphorylchlorid als Nebenproduct entstand:



$$3\,\overset{\text{I}}{R}Cl + P_2S_5 = \overset{\text{I}}{R}_3PS_4 + PSCl_3.$$

Das Mangan-, Ferro-, Cadmium-, Thallo-, Mercuri- und Arsensulfophosphat gewann E. Glatzel dagegen am besten durch Einwirkung von Metallsulfid auf Phosphorpentasulfid. $SbPS_4$ konnte ebenso leicht aus $SbCl_3$, wie aus Sb_2S_3 und P_2S_5 dargestellt werden. Die meisten Metallsulfophosphate bildeten krystallinische Pulver oder waren schmelzbare, krystallinisch erstarrende Körper. Die normalen Sulfophosphate des Natriums, Ammoniums, Baryums, Strontiums, Calciums konnten von Glatzel nicht erhalten werden.

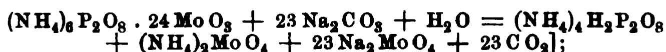
Ueber Amidophosphorsäure berichtet H. N. Stokes [4]). Die von Schiff erhaltene „Phosphaminsäure" hatte sich nicht als $PONH_2(OH)_2$, sondern als $PONHOH$ erwiesen. Die Amidophosphorsäure $PONH_2(OH)_2$ läfst sich nach Stokes jedoch aus Phosphorsäureäthern gewinnen, indem nach Auflösen von $PO.Cl.(OC_6H_5)_2$ in Alkohol und alkoholischem Ammoniak $PO.(OC_6H_5)_2NH_2$ sich in schönen Krystallen bildet; dieses liefert beim Verseifen mit Ammoniak oder mit Baryt $PO.NH_2.(OC_6H_5).OH$ und beim Verseifen mit Kali- oder Natronlauge die Säure $PO.NH_2.(OH)_2$. Die freie Säure wird gereinigt durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Fällen aus der Lösung nach Zusatz von

---

[1]) Pogg. Ann. 78, 233 u. 238. — [2]) Liebig's Ann. 112, 190. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 186 bis 226. — [4]) Amer. chem. Journ. 15, 198 bis 214.

Alkohol in feinen Krystallen. Die Amidophosphorsäure bildet saure und neutrale Salze, von denen die sauren ohne Ausnahme, die neutralen zumeist in krystalliner Form von Stokes erhalten und beschrieben wurden.

Versuche über die Umwandlung der Orthophosphorsäure in die Pyrophosphorsäure und über die Flüchtigkeit der Pyrophosphorsäure wurden von George Watson[1]) vorgenommen; es ergab sich, dafs Orthophosphorsäure unter 230 bis 235° nicht vollständig in Pyrophosphorsäure übergeht. Dies tritt erst bei 255 bis 260° ein, bei welcher Temperatur jedoch auch schon die Pyrosäure beginnt, sich zu verflüchtigen. Die Bildung von Metaphosphorsäure beginnt erst bei 290 bis 300°. Die Flüchtigkeit geringer Mengen von Phosphorsäure bei hoher Temperatur ist auch nach Hugo Neubauer[2]) in bestimmten Fällen ohne Zweifel eine Fehlerquelle bei Phosphorsäurebestimmungen als Magnesiumphosphat. Auch über andere Einzelheiten der Methoden zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure liegt eine grofse Anzahl von Veröffentlichungen vor, die im Folgenden kurz zusammengestellt seien: N. v. Lorenz[3]), Eine Fehlerquelle bei der Bestimmung von Phosphorsäure mit Magnesiamixtur; Henry Pemberton[4]), Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des gelben Niederschlages mit Normalalkali [der mit Ammoniummolybdat erhaltene und gewaschene Niederschlag wird mit Ueberschufs von Normalalkali behandelt und der Ueberschufs von Alkali mit Salzsäure zurückgenommen; die Reaction verläuft nach Pemberton wie folgt:



$$(NH_4)_6P_2O_8 . 24MoO_3 + 23Na_2CO_3 + H_2O = (NH_4)_4H_2P_2O_8 + (NH_4)_2MoO_4 + 23Na_2MoO_4 + 23CO_2];$$

M. A. Holleman[5]), Volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure; Oscar Textor[6]), Rührapparat oder Ersatz für die Schüttelmaschinen bei der Fällung von Phosphorsäure; H. C. Babitt[7]), Fällung von phosphormolybdänsaurem Ammon bei Gegenwart von Arsensäure; A. Villiers und Fr. Berg[8]), Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Sublimationsproducte des Arsens wurden von J. W. Retgers[9]) in sehr eingehender Weise untersucht, was be-

---

1) Chem. News 68, 199 bis 200. — 2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 251 bis 266. — 3) Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 64 bis 67. — 4) Journ. Amer. chem. soc. 15, 382 bis 395; Journ. Frankl. Inst. 136, 362 bis 376. — 5) Rec. trav. chim. 12, 1 bis 11. — 6) Journ. anal. appl. Chem. 7, 279. — 7) Ibid. 6, 381. — 8) Compt. rend. 116, 989 bis 993. — 9) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 403 bis 439.

sonderes Interesse bei der Wichtigkeit des Arsenspiegels für den Nachweis des Arsens beansprucht. Retgers faſst seine Resultate dahin zusammen, daſs es kein amorphes Arsen giebt, und daſs die bisher als amorph betrachtete Modification mikrokrystallin, vermuthlich regulär ist. Mit Sicherheit sind nach Retgers (l. c.) nur zwei Modificationen des Arsens bekannt: 1. das stabilere, hexagonale, specifisch schwerere, schwerer flüchtige, metallisch glänzende Arsen und 2. das labilere, wahrscheinlich reguläre, leichtere, flüchtigere, schwarze Arsen (das am weitesten von der erhitzten Probe gebildete Sublimat, der eigentliche „Arsenspiegel"). — Die braunen durchscheinenden Flecke auf Porcellan, oder in der Sublimationsröhre bei der Marsh'schen Probe bestehen nach Retgers nicht, wie bisher angenommen, aus dünnen Schichten von schwarzem Arsen, sondern aus dem braunen, festen Arsenwasserstoffe AsH, welcher durch Zersetzung des AsH_3 in der Hitze entsteht. Bei der Sublimation in einer Kohlensäureatmosphäre bilden sich nur die undurchsichtigen Modificationen, das schwarze und das silberglänzende Arsenmetall. Sowie jedoch Spuren von Sauerstoff oder Wasserstoff zugegen sind, so entstehen braune, durchsichtige Producte, As_2O, AsH. Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe (kochendes Xylol) lösen die braunen AsH-Flocken auf Porcellan auf, metallisches Arsen jedoch auch in feinster Vertheilung nicht.

Die Chlorosulfüre[1]), sowie die Jodosulfüre[2]) des Arsens und Antimons sind von L. Ouvrard untersucht worden. As_2S_5Cl, Schmelzp. 120°, wurde gewonnen durch Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf Arsenchlorür, oder auch durch Behandeln von 1 Thl. As_2S_3 mit 5 Thln. $AsCl_3$ im Einschmelzrohre bei 180°. Wurde 1 Thl. As_3S_3 mit 10 Thln. $AsCl_3$ im Einschluſsrohre nur auf 150° erwärmt, so entstand nach Ouvrard AsS_2Cl. In analoger Weise wurde As_2S_5J, sowie auch ein AsS_2J und AsS_3J_2 dargestellt. In entsprechender Weise gewonnene Antimonverbindungen besitzen nach Ouvrard's Angaben die Zusammensetzung SbS_2Cl (rothbraune Krystalle), SbS_2Cl_3, Sb_2S_5Cl, SbS_2J, SbS_3J_3 und SbS_2J_3.

Die schwarze Modification des Antimontrisulfides kann man nach C. A. Mitchell[3]) als Vorlesungsversuch in der Weise demonstriren, daſs man 5 g Sb_2O_3 in 30 ccm HCl (2 Thle. concentrirte HCl + 1 Thl. H_2O) löst, mit H_2S sättigt und kocht, während ein CO_2-Strom die Flüssigkeit passirt; der orangefarbene Niederschlag geht theilweise in Lösung, während sich schwarzes Antimontrisulfid unlöslich absetzt.

[1]) Compt. rend. **116**, 1516 bis 1518. — [2]) Ibid. **117**, 105 bis 109. — [3]) Chem. News **67**, 291.

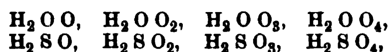
Von den Studien über die specielle Chemie der Elemente der Sauerstoff-Schwefelgruppe sind vor Allem einige Aeufserungen über die Constitution des Ozons und des Wasserstoffhyperoxyds hervorzuheben. Nach Traube[1]) sind Verbindungen vom Typus des Wasserstoffsuperoxydes nicht als hochoxydirte Körper aufzufassen — es ist das Wasserstoffsuperoxyd die Verbindung von 1 Molekül Sauerstoff mit 2 Atomen Wasserstoff. A. Wolkowicz[2]) betrachtet das Ozon im Sinne des periodischen Systems in sehr instructiver Weise wie folgt: „Berücksichtigt man, dafs die Glieder der sechsten Gruppe sich gegen Sauerstoff, bezw. Hydroxylgruppen, um eine Valenz minderwerthig als die Glieder der siebenten Gruppe des Systems verhalten, so sind mit Rücksicht auf die Zusammensetzung der Halogenwasserstoffsäuren für die Verbindungen der Elemente der Sauerstoffgruppe — O, S, Se, Te — theoretisch folgende Formeln ableitbar:


H_2RO, H_2RO_2, H_2RO_3, H_2RO_4,

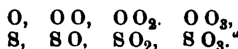
bezw. für deren Anhydride:


R, RO, RO_2, RO_3.

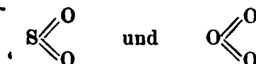
Substituirt man das R in obigen Formeln durch O, bezw. durch S, so ergeben sich:


H_2OO, H_2OO_2, H_2OO_3, H_2OO_4,
H_2SO, H_2SO_2, H_2SO_3, H_2SO_4,

sowie für die Anhydride:


O, OO, OO_2. OO_3,
S, SO, SO_2, SO_3."

Nach Wolkowicz ist das Ozon analog der schwefligen Säure constituirt:



und als Anhydrid einer oxygenigen Säure H_2OO_3, die noch nicht isolirt ist, zu betrachten. Auch die H_2SO_3 ist im freien Zustande nicht beständig. Als Salz der oxygenigen Säure fafst Wolkowicz das sogenannte Kaliumtetroxyd, K_2O_4, auf und schreibt ihm die Formel K_2OO_3 (analog K_2SO_3 zusammengesetzt) zu. Das oxygenigsaure Kalium ist allerdings viel unbeständiger als das K_2SO_3, zeigt jedoch ähnliche Eigenschaften wie dieses, indem Kaliumpermanganat in saurer Lösung vom K_2OO_3 ebenso wie vom K_2SO_3 reducirt wird. Der Sauerstoff schliefst sich durch diese interessanten Betrachtungen von Wolkowicz in mancher Hinsicht fester an die anderen Glieder der sechsten Hauptgruppe an, z. B. dissociirt eine

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1476 bis 1481. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 264 bis 265.

wässerige Ozonlösung (oxygenige Säure, H_2OO_3) schon bei gewöhnlicher Temperatur, H_2SO_3 ist in heifsem Wasser unbeständig, H_2SeO_3 ist eine recht beständige Säure und H_2TeO_3 ein fester Körper. $O.O_2$ entfärbt ebenso wie SO_2 Farbstoffe. SO_2, SeO_2, TeO_2 entstehen durch Erhitzen von S, Se, Te in einer Sauerstoffatmosphäre; hiernach ist es verständlich, dafs sich bei jeder Verbrennung, wie auch bei elektrischen Entladungen wenigstens vorübergehend $O.O_2$, Ozon, bildet. Ueber solche Ozonbildung liegen auch aus dem vergangenen Jahre specielle Mittheilungen vor, und zwar von O. Brunck[1]), Ueber Ozonbildung bei hohen Temperaturen; W. A. Shenstone und Martin Priest[2]), Studium über die Bildung von Ozon aus Sauerstoff (Ozonbildung durch stille elektrische Entladung); A. M. Villon[3]), Industrielle Ozonisirung (unter Anwendung von Wechselströmen hoher Frequenz).

Auch das Wasserstoffsuperoxyd im Speciellen ist eingehender studirt worden, und zwar gelang es P. F. Schilow[4]), concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd zu gewinnen, indem er mit Na_2CO_3 alkalisch gemachtes, 3 procentiges Wasserstoffsuperoxyd mit Aether ausschüttelte und den Aether verdunstete. Zwei in dieser Weise gewonnene Präparate enthielten in 100 ccm Flüssigkeit 38,7 ccm, bezw. 54,8 ccm H_2O_2, waren frei von Mineralsäuren, reagirten aber trotzdem sauer. Hiernach, sowie im Verfolge der Wolkowicz'schen Mittheilungen könnte man das Wasserstoffsuperoxyd als Säure H_2OO und das Natriumdioxyd als das Salz Na_2OO dieser Säure auffassen. Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode haben für das Wasserstoffsuperoxyd im vergangenen Jahre folgenden Autoren: W. R. Orndorff und J. White[5]), G. Tammann[6]), G. Carrara[7]) übereinstimmend die Formel H_2O_2 und nicht, wie früher theilweise angenommen wurde, H_4O_4 ergeben.

Ersetzt man Sauerstoff durch Schwefel in einer Verbindung, so wird nach A. G. Earp[8]) der Siedepunkt der Verbindung erhöht; nur wenn im besonderen der Sauerstoff einer Hydroxylgruppe durch Schwefel ersetzt wird, so tritt das Entgegengesetzte ein. Die Schmelzpunkte von Sauerstoff, bezw. Schwefel enthaltenden Verbindungen fügen sich nach Earp nicht mit gleicher Strenge dieser Regel.

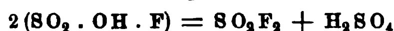
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1790 bis 1794. — [2]) Journ. chem. soc. 63, 938 bis 961. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 9, 730 bis 731. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 293 bis 294. — [5]) Amer. chem. Journ. 15, 347 bis 356; Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 63. — [6]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 431 bis 432. — [7]) Ibid. S. 498 bis 507. — [8]) Phil. Mag. [5] 35, 458 bis 462.

Ueber die verschiedenen Modificationen des Schwefels, sowie über den Nachweis von freiem Schwefel liegen kürzere Notizen von J. Gal[1]), F. Knapp[2]), F. Emich[3]) und von J. C. Gil[4]) vor.

Das Amid der Schwefelsäure wurde von W. Traube[5]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid in Chloroformlösung in der Kälte und Reinigung mittelst des Silbersalzes gewonnen. Es bildet grofse, farblose Krystalle von $SO_2(NH_2)_2$, ist leicht in Wasser löslich, in Alkohol und in Aether unlöslich. Schmelzp. 81°. Durch längeres Erhitzen auf 200 bis 210° geht das Sulfamid in das Sulfimid über: $SO_2(NH_2)_2 = SO_2NH + NH_3$. Durch wiederholtes Umkrystallisiren vom Silbersalz des so gewonnenen Productes läfst sich das Silbersalz rein darstellen, doch gelang es nicht, das Sulfimid selbst krystallisirt zu erhalten, weshalb Traube sich auf das Studium einer Anzahl von Salzen beschränkte. Auch Imidosulfonsäure liefs sich nach E. Divers und T. Haga[6]) nur in wässeriger Lösung erhalten; dagegen wurde eine grofse Anzahl von Imidosulfonaten von Divers und Haga eingehend studirt und charakterisirt (l. c.).

Fluorsulfonsäure wurde von T. E. Thorpe und W. Kirman[7]) durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf flüssiges Schwefeltrioxyd bei niedriger Temperatur dargestellt. Das Reactionsproduct ist Fluorsulfonsäure, $SO_2.OH.F$, welche der Williamson'schen Chlorsulfonsäure analog zusammengesetzt ist. Fluorsulfonsäure ist nicht vollkommen unzersetzt destillirbar, da sie hierbei allmählich in Sulfuryl—Difluorid entsprechend dem Vorgange



$$2(SO_2 . OH . F) = SO_2F_2 + H_2SO_4$$

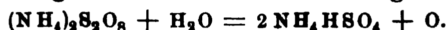
zerfällt. Fluorsulfonsäure bildet eine dünne, farblose Flüssigkeit, welche an der Luft raucht und bei 162,6° zu sieden beginnt. Sie riecht schwach stechend, fühlt sich fettig an und ätzt Glas nur langsam.

Die Untersuchungen über die sauerstoffreichste Verbindung des Schwefels[8]) haben insofern zu einem Abschlusse geführt, als auch M. Traube nach neueren Versuchen[9]) selbst zu der Anschauung kam, dafs ein SO_4 nicht existirt, wonach die Berthelot'sche Formel für die Ueberschwefelsäure, $S_2O_7 . H_2O = H_2S_2O_8$ zu Recht bestehen bleibt. Auch neuere Molekulargewichtsbestimmungen

---

[1]) Compt. rend. 116, 1373 bis 1375. — [2]) Naturw. Rundsch. 8, 301 bis 304. — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 163 bis 167. — [4]) Ibid. 33, 54 bis 55. — [5]) Ber d. d. chem. Ges. 26, 607 bis 613. Vergl. hierzu: Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2472 bis 2475 und Jahrb. d. Chem. 2, 74. — [6]) Journ. chem. soc. 62, 943 bis 988. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 63 bis 66. — [8]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 1, 101 bis 102; 2, 74. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1481.

von Persulfaten durch G. Bredig[1]), sowie von Persulfaten und Permolybdaten durch G. Möller[2]) haben zu den Formeln $S_2O_8(NH_4)_2$, $S_2O_8K_2$ [resp. $Mo_2O_8K_2$ und $Mo_2O_8(NH_4)_2$] und nicht zu der einfachen Formel $R'SO_4$ geführt[3]). Von besonderer Wichtigkeit ist aufserdem, dafs das Berthelot'sche Verfahren zur Darstellung von überschwefelsaurem Ammonium durch K. Elbs[4]) derart verbessert worden ist, dafs man dieses Persulfat jetzt als leicht erhältliches Oxydationsmittel betrachten kann[5]). Die Sauerstoffabgabe in saurer, alkalischer und in neutraler Lösung verläuft nach der Gleichung



$$(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O = 2\,NH_4HSO_4 + O.$$

In vielen Fällen ist das Ammoniumpersulfat ohne Zweifel als sehr empfehlenswerthes Oxydationsmittel zu betrachten.

Aufser einigen Angaben über basische krystallisirte Selenate des Kupfers und Kobalts von M. Bogdan[6]), welcher durch Erhitzen von normalen Selenaten im Einschlufsrohre auf 240 bis 250° die Verbindungen $3\,CuO\,.\,2\,SeO_2\,.\,4\,H_2O$ (grüne Krystalle) und $4\,CoO\,.\,3\,SeO_3\,.\,H_2O$ (rothe Krystalle) gewann, liegen in den Beiträgen zur Kenntnifs des Isomorphismus VIII von J. W. Retgers[7]), sowie in den Untersuchungen über das Selen von W. Muthmann und J. Schäfer[8]) speciellere Untersuchungen vornehmlich über die Stellung des Tellurs im natürlichen Systeme vor. Retgers zeigt, dafs Tellur sich nicht wie das Selen isodimorph mit Schwefel mischt, und weist darauf hin, dafs Kaliumtellurat nicht mit Kaliumsulfat, wohl aber mit Kaliumosmiat isomorph sei. Demnach betrachtet Retgers die Zugehörigkeit des Tellurs zur Schwefel-Selen-Gruppe als zweifelhaft[9]). W. Muthmann dagegen gelang es, aus HBr-sauren Lösungen von $SeBr_4$ durch KBr-, bezw. NH_4Br-Zusatz die Salze K_2SeBr_6 und $(NH_4)_2SeBr_6$ in dunkelrothen, regulären Octaëdern zu erhalten; dieselben verhielten sich vollkommen analog, wie die entsprechenden Tellursalze. Hiernach liegt kein Grund vor, das Tellur vom Selen zu trennen und die Zugehörigkeit des Tellurs beispielsweise zur Platingruppe für wahrscheinlicher zu halten.

Ueber die Elemente der Gruppe der Halogene liegen fast gar keine speciell anorganischen Arbeiten, sondern nur eine Anzahl ana-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 230. — [2]) Ibid. S. 555 bis 563. — [3]) Vergl. hierzu Jahrb. d. Chem. 2, 74; Bestimmungen von R. Löwenherz. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 48, 185 bis 188. — [5]) S. auch das Capitel: Anorganisch-chemische Technik. — [6]) Bull. soc. chim. 3, 584 bis 586. — [7]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 583 bis 622. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1008 bis 1016. — [9]) Referent kann sich diesen Anschauungen über die Stellung des Tellurs nicht anschliefsen.

lytischer Untersuchungen aus dem letzten Jahre vor. Dichte und Molekularvolumina des Chlors und des Chlorwasserstoffs wurden von A. Leduc [1]) für Cl = 2,4865 und HCl = 1,2696 neu bestimmt, ferner durch specifische Gewichtsbestimmungen von Chlorwasserstofflösungen durch S. U. Pickering [2]) die Existenz von Hydraten der Chlorwasserstoffsäure untersucht. Hiernach existirt aufser der Pierre-Puchot'schen Verbindung $HCl.2H_2O$ noch ein $HCl.3H_2O$, und ferner nach Gefrierpunktsbestimmungen noch ein $HCl.6H_2O$, $HCl.8H_2O$, sowie $HCl.10H_2O$. Das $HCl.3H_2O$ wurde krystallisirt erhalten.

Desgleichen gelang es S. U. Pickering [3]), die bisher vermutheten, jedoch noch nicht isolirten Hydrate der Bromwasserstoffsäure, $HBr.3H_2O$ und $HBr.4H_2O$, krystallisirt darzustellen. Auch liegen neuere Angaben über vortheilhafte Darstellung der Bromwasserstoffsäure von E. Léger [4]) vor.

Auch von der Jodwasserstoffsäure wurden Hydrate durch Krystallisiren bei niederer Temperatur von S. U. Pickering [5]) gewonnen, und zwar $HJ.2H_2O$, $HJ.3H_2O$ und $HJ.4H_2O$.

Ueber die zwei Modificationen des Chlorjods liefern uns die Arbeiten von S. Tanatar [6]) weiteren Aufschlufs. Die β-Modification des JCl von Stortenberg (Schmelzp. 13,9°) entsteht nur bei gänzlicher Abwesenheit von JCl_3. Dieses β-Chlorjod geht im Allgemeinen leicht in die α-Modification (Schmelzpunkt 27,2°) über; bewahrt man die β-Modification jedoch in einem zugeschmolzenen Gefäfse auf, so ist sie beständiger. α-JCl krystallisirt in Prismen, β-JCl in Tafeln.

Ueber die neueren Arbeiten zur Bestimmung der einzelnen Halogene, sowie im Besonderen zur Trennung von Chlor, Brom und Jod sei durch folgende bibliographische Zusammenfassung ein kurzer Ueberblick gegeben: C. Friedheim [7]), Ueber die mafsanalytische Bestimmung freien Chlors; M. Rosenbaum [8]), Zur Bestimmung von Chlorid neben Hypochlorit und Chlorat; P. L. Jumeau [9]), Bestimmung von Sulfocyanwasserstoff, Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure; Charlotte F. Roberts [10]), Ueber die Bestimmung

---

[1]) Compt. rend. **116**, 968 bis 970. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 277 bis 284. — [3]) Phil. Mag. [5] **36**, 111 bis 119. — [4]) Compt. rend. **115**, 946 bis 948. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2307 bis 2310. — [6]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 8 u. 97 bis 101. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **4**, 145 bis 160. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. [1893], S. 80. — [9]) Bull. soc. chim. [3] **9**, 346 bis 351. — [10]) Amer. Journ. science (Sill.) [3] **46**, 231 bis 235.

von Chloraten und Nitraten; F. A. Gooch und P. E. Browning [1]), Ueber die Bestimmung von Jod in Halogensalzen durch Einwirkung von Arsensäure; F. Robineau und G. Rollin [2]), Ueber die Alkalijodide, Nachweis der Jodate. — Methoden zum qualitativen Nachweis von Chlor, Brom und Jod neben einander sind besprochen worden von Lyman F. Kebler [3]) und von Joseph Torrey [4]), sowie zur quantitativen Trennung der drei Halogene von P. Jannasch und K. Aschoff [5]), und von D. S. Macnair [6]).

Bevor wir zur Besprechung der neueren Untersuchungen über die specielle Chemie der Metalle übergehen, wollen wir kurz die Arbeiten überblicken, durch welche die Analyse der Metalle im Allgemeinen im vergangenen Jahre gefördert worden ist. Vor Allem hat Paul Jannasch seine früheren Untersuchungen über Metalltrennungen durch weitere Arbeiten auf diesem Gebiete bedeutend erweitert und vervollkommnet [7]). So wurde die Methode, welche sich auf die Nichtflüchtigkeit des Bleibromides stützte und zur Trennung des Bleies von anderen Metallen empfohlen war [8]), von Jannasch jetzt im Besonderen zur Trennung des Bleies von Zinn und von Antimon ausgearbeitet; auch hat P. Jannasch in eingehender Weise Mittheilungen über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd für die Trennungen des Bleies von Silber, Blei von Zink und von Nickel, Blei von Kupfer, Wismuth von Kupfer veröffentlicht. Ferner ist die weitere eingehende Ausarbeitung der elektrochemischen Methoden für die Analyse der Metalle von grofsem Nutzen gewesen. Die Hülfsmittel für elektrochemisches Arbeiten sind vervollkommnet; auch hat die zum Theil lebhafte Discussion über die zweckmäfsigsten Stromquellen für derartige Arbeiten im Allgemeinen mehr und mehr zur Anerkennung der Nützlichkeit der Accumulatoren geführt. Recht instructiv in dieser Hinsicht ist der kleine Aufsatz von K. Elbs [9]), Ueber die zweck-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **4**, 178 bis 185. — [2]) Journ. pharm. chim. [5] **26**, 485 bis 490. — [3]) Journ. anal. and appl. Chem. **6**, 569 bis 572. — [4]) Ibid. p. 667 bis 669. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 8 bis 12. — [6]) Journ. chem. soc. **63**, 1051 bis 1054. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1422 bis 1425, 1496 bis 1499, 1500, 2329 bis 2336, 2908 bis 2912. — [8]) Vgl. Jahrb. d. Chem. **2**, 84. — [9]) Chem.-Ztg. **17**, 97 bis 98.

mäfsigste Elektricitätsquelle für chemische Laboratorien. Die Anwendung der Elektrolyse auch für qualitative Analyse ist nach Charles A. Kohn[1]) ohne Zweifel in vielen Fällen da zu empfehlen, in denen man sehr verdünnte Metallsalzlösungen zu untersuchen hat; werden aus denselben die Spuren vorhandener Metalle (z. B. Nachweis metallischer Gifte in forensischen Fällen) zunächst elektrolytisch niedergeschlagen, so ist ihre Identificirung leichter durchführbar. Neuere quantitative elektrolytische Bestimmungen und Trennungen verdanken wir ferner G. Vortmann[2]), welcher mit Alkalitartrat und überschüssiger Natronlauge versetzte Metallsalzlösungen mit gutem Erfolge elektrolysirte[3]). Auch hat H. Freudenberg[4]) in seiner Veröffentlichung über die Bedeutung der elektromotorischen Kraft für elektrolytische Metalltrennungen die gute Durchführbarkeit einer Reihe von quantitativen Bestimmungen auf elektrolytischem Wege dargethan; mehrere der von Freudenberg benutzten Methoden sind früher schon von Edgar F. Smith[5]) veröffentlicht worden[6]). Smith hat ferner noch weitere Versuche zu elektrolytischen Trennungen in Gemeinschaft mit J. Coleman Saltar[7]), J. Bird Moyer[8]), D. L. Wallace[9]) veröffentlicht; es handelt sich um elektrolytische Metalltrennungen, bei welcher Gelegenheit auf bezügliche Notizen von A. Clafsen[10]) hingewiesen sei.

In Bezug auf das Atomgewicht des Kupfers wurde im vergangenen Jahresberichte versäumt, auf die Fortsetzung[11]) der Neubestimmungen dieses Werthes durch Th. W. Richards[12]) hinzuweisen. Es seien deshalb die Endresultate, welche Richards vornehmlich aus der Analyse des Kupferbromides, bezw. -sulfates bei seinen höchst sorgfältig durchgeführten Arbeiten über das Kupferatomgewicht gewann, nachträglich zusammengestellt:

---

[1]) Chem. News 68, 188 bis 190. — [2]) Monatsh. f. Chem. 14, 536 bis 552. — [3]) Abscheidungen von Zn, Fe, Co; Trennung des Zn von Fe, Co von Fe, Ni von Fe, Cu von Fe. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 97. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 39 bis 42. — [6]) Vergl. auch Jahrb. d. Chem. 1, 74. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 415 bis 420. — [8]) Ibid. 4, 96 bis 99, 267 bis 272. — [9]) Ibid. 4, 273 bis 274; 5, 197 bis 198. — [10]) Ibid. 4, 234 bis 235; 5, 299. — [11]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 1, 71. — [12]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1, 150 bis 210.

	Beziehung:	Anzahl der ausgeführten Bestimmungen	Gefundenes Atomgewicht des Kupfers O = 16
*I.	2 Ag : Cu	11	63,601
*II.	2 Ag Br : Cu [Br_2]	3	63,609
*III.	2 Ag : Cu [Br_2]	3	63,605
IV.	[$CuSO_4$—Cu] : Cu	3	63,593
*V.	Na_2CO_3 : Cu	7	63,600
*VI.	Na_2SO_4 : Cu	4	63,607
VII.	Na_2CO_3 : [$CuSO_4$—SO_4]	2	63,621
VIII.	Na_2SO_4 : [$CuSO_4$—SO_4]	3	63,641
IX.	$BaSO_4$: Cu	1	63,603
X.	$BaSO_4$: [$CuSO_4$—SO_4]	1	63,625
XI.	[CuO—Cu] : Cu	5	63,604
	Mittel aus den 11 Reihen		63,610
	„ „ „ 43 Bestimmungen		63,606

Die mit Stern versehenen Reihen besitzen nach Richards gröfsere Zuverlässigkeit als die anderen Bestimmungen, wonach sich aus den Reihen I, II, III, V, VI der Endwerth Cu = 63,604 (O = 16), oder Cu = 63,44 (O = 15,96) ergiebt [1]).

Natürliches Kupfer von Yünnan, China, ist von W. Gowland [2]) untersucht und reiner als das meiste andere natürliche Kupfer, fast so rein wie dasjenige von Chile und vom Lake Superior gefunden worden. Ein dem Atakamit analoges Kupferoxybromid, das früher schon von Th. W. Richards [3]) gewonnen war, wurde von J. Dupont und H. Jansen [4]) abermals beschrieben. Aus den Arbeiten dieser Autoren sind ferner die Untersuchungen über die Bindung des Wassers im Oxychlorid und Oxybromid des Kupfers hervorzuheben. Aus $3CuO . CuCl_2 . 3H_2O$, bezw. aus $3CuO . CuBr_2 . 3H_2O$ gehen $^2/_3$ des Wassers bei 200° fort, der Rest erst bei höherer Temperatur, wonach Dupont und Jansen die Constitution dieser Kupferoxyhalogene annehmen:



Krystallinisches, rubinrothes Kupferfluorür, Cu_2F_2, stellte E. Poulenc [5]) durch Einwirkung von Flufssäuregas auf Kupferchlorür dar; ebenso gelang es, amorphes CuF_2 in einer HF-Atmosphäre in krystallisirtes weifses CuF_2 zu verwandeln. Ferner hat E. Fleurent seine schon früher erwähnten [6]) Untersuchungen

[1]) Vergl. hierzu: Gustavus Hinrichs, Die Bestimmung des wirklichen Atomgewichtes des Kupfers, Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 293 bis 298. — [2]) Chem. News 68, 307. — [3]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 1, 71. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 9, 193 bis 195. — [5]) Compt. rend. 116, 1446 bis 1449. — [6]) Jahrb. d. Chem. 2, 78 bis 79.

über Alkalikupfercyanide fortgesetzt[1]) und aus den Mutterlaugen der früher beschriebenen (l. c.) Salze die Verbindung $Cu_2Cy_2 . 2 NH_4Cy . 2 NH_3 . 4 H_2O$ in Blättchen, die in kaltem Wasser unlöslich sind, gewonnen. — Aufser dem Kupferphosphür, Cu_5P_2 [2]), hat A. Granger[3]) noch ein anderes Phosphür des Kupfers erhalten, und zwar durch Erhitzen von rothem Phosphor mit Wasser und Kupferphosphit im Einschmelzrohre auf 130°; das entstandene graue, krystallinische Pulver besitzt die Zusammensetzung Cu_2P_2; mit Salpeter oder Kaliumchlorat gemengt, explodirt es durch Stofs. — Die Bildung und das Verhalten des Nitrokupfers, Cu_2NO_2, sowie der Nitrometalle im Allgemeinen, über deren Bildung durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd, bezw. Salpetersäure auf Metalle im voraufgehenden Jahresberichte[4]) Mittheilungen enthalten sind, ist weiterhin von P. Sabatier und J. B. Senderens[5]), sowie auch von Paul C. Freer und G. O. Higley[6]) studirt worden. Auch die Bildung von basischen Kupfersulfiten ist bei Gelegenheit von umfassenden Arbeiten über die Bildung basischer Metallsulfite von Karl Seubert und M. Elten[7]) untersucht worden.

Ueber das Verhalten von metallischem Silber liegen einige interessante Beobachtuugen von M. Carey Lea[8]) vor, aus denen hervorzuheben ist, dafs Ammoniak bei Luftzutritt fein vertheiltes Silbermetall auflöst. Silber scheint bei Gegenwart von Ammoniak Tendenz zur Oxydation zu besitzen und sich dann zu lösen.

Silberoxydulsulfat entsteht nach M. Carey Lea[9]) bei gleichzeitiger Einwirkung von unterphosphoriger Säure und Schwefelsäure auf ein Silbersalz, und zwar soll sich hierbei ein Doppelsulfat von Silberoxyd und Silberoxydul bilden, in welchem ein Theil der Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt ist:



$$7 (Ag_4SO_4 . Ag_2SO_4 . H_2O) + Ag_6PO_4 . Ag_3PO_4.$$

Das Verhalten eines vollständig trockenen Silberchlorides (Erhitzen auf 220°) wurde von M. Carey Lea[10]) kritisch besprochen, und es ist wohl kein Zweifel darüber, dafs die Schwärzung des Chlorsilbers, sowie der Eintritt anderer Reactionen von der Gegenwart geringer Mengen von Feuchtigkeit abhängig ist. Es kommt diese Anschauung auch in den kürzlichen Mittheilungen von

---

[1]) Compt. rend. 116, 190 bis 191. — [2]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 2, 79. — [3]) Compt. rend. 117, 231 bis 232. — [4]) Jahrb. d. Chem. 2, 68. — [5]) Compt. rend. 116, 756 bis 758; Bull. soc. chim. [3] 9, 668 bis 674. — [6]) Amer. Chem. Journ. 15, 71 bis 81. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 44 bis 95. — [8]) Ibid. 3, 180 bis 183. — [9]) Ibid. S. 1 bis 10. — [10]) Ibid. 184 bis 185; siehe auch das Capitel Photographie.

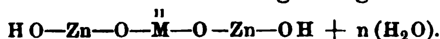
R. E. Hughes[1]), Wasser als Katalyt, und von Robert Otto[2]), Zum Capitel der Abhängigkeit chemischer Reactionen von der Gegenwart des Wassers zum Ausdruck. In Bezug auf die Chemie des Goldes liegen aus dem letzten Jahre keine Untersuchungen vor, in denen wesentlich Neues berichtet wäre[3]).

In Bezug auf die Elemente der zweiten Nebengruppe ist zu berichten, dafs man die Reinigung von arsenhaltigem Zink nach H. Lescoeur[4]) am besten in der Weise vornimmt, dafs man das Metall zunächst mit Salpeter und dann mit Chlorzink schmilzt: $3\,ZnCl_2 + 2\,As = 2\,AsCl_3 + 3\,Zn$; das Zink des Handels kann auf diese Weise auch zu toxikologischen Zwecken von As, Sb, S und P gereinigt werden.

Zinkate der Erdalkalien wurden von G. Bertrand[5]) z. B. durch Hinzufügen einer ammoniakalischen Zinkoxydlösung zu überschüssigem Barytwasser, Aufnehmen des entstandenen Niederschlages mit Ammoniak und Krystallisiren gewonnen. Die Zusammensetzung der Calcium-, Baryum- und Strontium-Zinkate wurde gefunden:

$Zn_2CaH_2O_4 + 4\,H_2O$, $Zn_2SrH_2O_4 + 7\,H_2O$ und $Zn_2BaH_2O_4 + 7\,H_2O$,

und die Constitution dieser Verbindungen angenommen:



$$HO{-}Zn{-}O{-}\overset{''}{M}{-}O{-}Zn{-}OH + n(H_2O).$$

Fernerhin machten H. Goldschmidt und K. L. Syngros[6]) die Beobachtung, dafs Zinkchloridlösungen, die mit Hydroxylaminchlorhydrat versetzt waren, beim Neutralisiren mit Natriumcarbonat keinen Niederschlag ausschieden, und dafs erst nach Durchleiten eines Luft- oder Wasserstoffstromes eine weifse Fällung entstand. Dieselbe erwies sich als eine Verbindung von Hydroxylamin mit Zinkcarbonat: $Zn(NH_3O)_2CO_3$. Auch mit anderen Metallen (Ni, Cd, Mn, Fe) wurden Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallcarbonaten durch Goldschmidt und Syngros dargestellt und untersucht.

---

[1]) Phil. Mag. [5] **35**, 531 bis 534. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2050 bis 2053. — [3]) Es sei hingewiesen auf die Abhandlungen von Theodor Wilm, Ueber ein neues Vorkommen von palladiumhaltigem Gold, Zeitschr. f. anorg. Chem. **4**, 300 bis 302; Derselbe, Ueber quecksilberhaltige Goldkrystalle, ibid. **4**, 325 bis 334; E. A. Schneider, Zur Kenntnifs des wasserlöslichen Goldpurpurs, ibid. **5**, 80 bis 83, sowie von G. Krüfs und F. W. Schmidt, Ueber die Einwirkung von Chlor und Brom auf Gold, ibid. **3**, 421 bis 427 u. Journ. f. prakt. Chem. **47**, 301 bis 302, desgleichen von E. Petersen, Journ. f. prakt. Chem. **48**, 88 bis 91. — [4]) Compt. rend. **116**, 58 bis 60. — [5]) Ibid. **115**, 939 bis 941. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 129 bis 146.

Eine neue Trennungsmethode des Zinks von Kalk und Magnesia wurde von George C. Stone[1]) darauf gegründet, dafs Zinkphosphat in salmiakhaltigem Ammoniak löslich, Magnesium- und Calciumphosphat hierin jedoch unlöslich sind. Ferner scheint in analytischer Hinsicht eine Methode zur Trennung des Cadmiums vom Kupfer von Philip E. Browning[2]) recht werthvoll zu sein, zumal die Trennung des Cd vom Cu nach den bisher zur Verfügung stehenden Verfahren schwer vollständig scharf und nur unter gröfserem Zeitaufwande durchführbar ist. Nach Browning empfiehlt es sich, mit einem geringen Ueberschusse von Jodkalium das Kupfer als Jodür zu fällen, zur Trockne zu verdampfen, und nach dem Aufnehmen mit Wasser, Filtriren u. s. w., Trocknen bei 120 bis 150° als Kupferjodür zu wägen. Aus dem Filtrate wird das Cadmium durch Na_2CO_3 gefällt und als Oxyd gewogen. Spuren von Kupfer gehen zum Cadmium, jedoch liefert diese Methode auch nach Versuchen, die im Münchener Laboratorium unter Controlle von H. Moraht vorgenommen wurden, im Allgemeinen sehr brauchbare Resultate und ist bequem durchführbar.

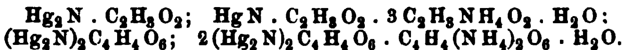
Als geeignetes Reinigungsverfahren zur Gewinnung von reinem Quecksilber wird nach Mittheilungen aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt durch W. Jäger[3]) in vortheilhafter Weise eine Lösung von Mercuronitrat in besonderen Zellen elektrolytisch zersetzt.

Behandelt man ein Gemenge von Quecksilberchlorür und Chlorsilber mit Ammoniak, so geht nach den Untersuchungen von U. Antony und G. Turi[4]) über die Einwirkung des Quecksilberchlorürs auf Chlorsilber bei Gegenwart von Ammoniak nicht alles Chlorsilber in Lösung, zuweilen sogar nur geringe Mengen. Antony und Turi erklären dieses Verhalten durch die Annahme, dafs — wie dieses auch aus früheren Versuchen von Pesci[5]) hervorging — Quecksilberchlorür mit Ammoniak ein Gemenge von $NHg_2Cl . NH_4Cl + Hg_2$ und nicht ein NH_2Hg_2Cl bildet. Das Hg_2 ist dann im Stande, Silber aus Chlorsilber auszuscheiden und die Auflösung des Chlorsilbers in Ammoniak zu verhindern. Nach Versuchen über die Sublimation von rothem und gelbem Quecksilberjodid von Berthelot[6]) scheint im gasförmigen Zustande nur die gelbe Modification des Quecksilberjodids zu existiren. Als vorzügliches Lösungsmittel

[1]) Journ. anal. appl. Chem. 6, 516 bis 518. — [2]) Amer. Journ. Science (Sill.) [3] 46, 280 bis 283. — [3]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 12, 354 bis 356. — [4]) Gazz. chim. (1893), p. 231. — [5]) Ibid. (1891), p. 569. — [6]) Compt. rend. 117, 827 bis 828; Journ f. pharm. chim. [5] 29, 70 bis 71.

für **Quecksilberjodid** ist nach J. W. **Retgers**[1]) das **Jodmethylen** zu betrachten, das zumal in der Wärme verhältnifsmäfsig viel HgJ_2 aufnimmt und rothe bis braungelbe Lösungen liefert. Läfst man ungestört krystallisiren, so scheiden sich aus der Jodmethylenlösung sehr schön ausgebildete, schwefelgelbe, rhombische Tafeln von HgJ_2 ab, welche bei Berührung mit rothen HgJ_2-Krystallen sofort roth werden.

Das **Mercuronitrat** besitzt nach kryoskopischen Bestimmungen von F. **Canzoneri**[2]) in Lösungen die Formel $O_3NHg—HgNO_3$. **Neue Mercurammoniumsalze** hat E. **Balestra**[3]) durch Digestion von gelbem Quecksilberoxyd mit Ammonacetat- oder Tartratlösung, oder durch Behandeln von Quecksilberacetatlösung mit Ammoniak erhalten. Dieselben sind theils amorph, theils zerfliefsliche, prismatische Krystalle (Acetat) und besitzen die Zusammensetzung:


$Hg_2N . C_2H_3O_2$; $HgN . C_2H_3O_2 . 3\,C_2H_3NH_4O_2 . H_2O$:
$(Hg_2N)_2C_4H_4O_6$; $2\,(Hg_2N)_2C_4H_4O_6 . C_4H_4(NH_4)_2O_6 . H_2O$.

Von Untersuchungen über die dritte und vierte Nebengruppe sind nur wenige Arbeiten zu erwähnen, von denen jedoch einige, im Besonderen diejenigen über das Bleitetrachlorid (s. u.), von Bedeutung sind.

Das **Atomgewicht des Thalliums** wurde von Ch. **Lepierre**[4]) 1. durch Elektrolyse von Thallosulfat, 2. durch Ueberführung von Tl in Tl_2O_3 und dann in $TlSO_4$ und Elektrolyse desselben, 3. durch Ueberführung von Thallosalzen in Tl_2O_3 mittelst Kalischmelze, 4. durch Reduction von Tl_2O_3 im Wasserstoffstrome neu bestimmt; das Mittel aus allen 11 einzelnen Bestimmungen ist 203,62 (O = 15,96).

Ueber die **graue Modification des Zinns**, über deren Entstehen schon im vorigen Jahrbuche berichtet wurde[5]), liegen abermals Mittheilungen, und zwar von H. **Höveler**[6]), sowie von E. **Hjelt**[7]) vor. Als genauen Schmelzpunkt des Zinns fand ferner P. **Bogodarow**[8]) 231,14°, bezw. 231,25°. — **Legirungen von Zinn und Eisen** bilden sich nach William P. **Headden**[9]) entsprechend folgenden Formeln: $FeSn$, $FeSn_2$, Fe_2Sn_3, Fe_3Sn_4, Fe_4Sn_5, Fe_5Sn_6, und aufserdem noch nach den Verhältnissen Fe_3Sn, Fe_4Sn und Fe_9Sn. Verbrennt man Zinn in sauerstoffhaltigen Gasen, so bildet sich neben dem amorphen SnO_2 nach

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 252 bis 253. — [2]) Gazz. chim. 11, 432. — [3]) Ibid. 12, 563. — [4]) Compt. rend. 116, 580 bis 581; Bull. soc. chim. [3] 9, 166 bis 169. — [5]) Jahrb. d. Chem. 2, 83. — [6]) Chem.-Ztg. 16, 1339. — [7]) Ibid. 1835 bis 1836. — [8]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 7. — [9]) Amer. Journ. Science (Sill.) [3] 44, 464 bis 468.

F. Emich[1]) auch krystallisirtes Zinnoxyd in anatasähnlichen Formen.

Zinnjodid, SnJ_4, ist nach J. W. Retgers' Versuchen[2]) über die Löslichkeit einiger Metalljodide und Metalloide in Jodmethylen, in Jodmethylen reichlich zu einer schwarzen, fast undurchsichtigen Flüssigkeit löslich. Aus solchen Lösungen krystallisirt das SnJ_4 in Form stark lichtbrechender Octaëder, und J. W. Retgers[3]) weist darauf hin, dafs die regulären Jodide CJ_4, SiJ_4, SnJ_4 das erste Beispiel von Isomorphie von Kohlenstoffverbindungen einerseits und Silicium- und Zinnverbindungen andererseits sind.

Volumetrische Bestimmungen des Bleies sind im vergangenen Jahre von verschiedenen Gesichtspunkten aus vorgeschlagen worden. Nach F. C. Knight[4]) fälle man Bleilösungen durch $NaCO_3$, führe den Niederschlag in Acetat über und fälle nach Zusatz von Alkohol mit Oxalsäure. Das Bleioxalat wird mit Schwefelsäure behandelt und mit Permanganat titrirt. Ein anderes Verfahren von M. P. Bayrac[5]) stützt sich auf den Vorgang: $2PO_4Na_2H + 3Pb(NO_3)_2 = (PO_4)_2Pb_3 + 4NO_3Na + 2HNO_3$, indem der Einflufs der entstehenden Salpetersäure durch Natriumacetatzusatz paralysirt und der angewandte Ueberschufs von titrirter Na_2HPO_4-Lösung mit titrirter Bleinitratlösung zurückgenommen wird; den Endpunkt erkennt man durch Tüpfeln mit Jodkaliumlösung. A. P. Laurie[6]) titrirt neutrale Bleilösungen bei Gegenwart von Natriumacetat mit Kaliumdichromat, wobei Silbernitrat als Indicator dient (Tüpfelanalyse). Lindemann und Motteu[7]) führen das Blei eventuell auch direct aus Bleiglanz u. s. w. durch Behandeln mit Chlorkalklösung in der Kälte in Bleisuperoxyd über und bestimmen dieses dann jodometrisch. Aufser für die Untersuchung von Bleiglanzen und Weifsbleierz eignet sich diese Methode auch zur Werthbestimmung der Mennige.

Das Studium der Salze des Bleioxydes ist von verschiedenen Seiten gleichzeitig in Angriff genommen worden, wie aus den Arbeiten von A. Classen und B. Zakorsky[8]), Ueber die Einwirkung von flüssigem Chlor auf Metallchloride, — H. L. Wells[9]), Ueber einige Doppelsalze von Bleitetrachlorid, — H. Friedrich[10]), Ueber Bleitetrachlorid und von

---

[1]) Zur Kenntnifs des Zinns und seines Oxydes, Monatsh. f. Chem. 14, 345 bis 352. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 343 bis 350. — [3]) Zeitschr. f. Kryst. 22, 270. — [4]) Chem. News 67, 128 bis 129, 138 bis 139. — [5]) Journ. pharm. chim. [5] 28, 500 bis 507. — [6]) Chem. News 68, 211. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 9, 812 bis 819. — [8]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 100 bis 110. — [9]) Ibid. S. 335 bis 340. — [10]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1434 bis 1436; Monatsh. f. Chem. 14, 505 bis 520.

A. Hutchinson und W. Pollard[1]), Notiz über Bleitetraacetat hervorgeht. Salze des vierwerthigen Bleies werden hiernach am leichtesten gewonnen, wenn man Bleidioxyd bei 0° in Salzsäure löst und in diese Lösung eiskalte Auflösungen von Alkalichloriden in Salzsäure bringt. In dieser Weise können Doppelsalze mit Bleitetrachlorid in sehr einfacher Weise (auch als Vorlesungsversuch zu verwenden) dargestellt werden. Classen und Zahorsky stellten aufser dem Ammoniumbleitetrachlorid, dem sie die Formel $2 PbCl_4 . 5 NH_4Cl$ zuschreiben, im Besonderen Doppelsalze des $PbCl_4$ mit Chinolin- und Pyridinchlorhydrat dar. H. L. Wells findet für das Ammondoppelsalz die einfachere Formel $(NH_4)_2PbCl_6$ und stellte fernerhin dar: K_2PbCl_6, Rb_2PbCl_6, Cs_2PbCl_6. Die Salze sind gelb und krystallisiren in regulären Octaëdern. H. Friedrich bestätigt im Besonderen für das Ammondoppelsalz die von H. L. Wells angegebene Formel $(NH_4)_2PbCl_6$ und nicht die von Classen und Zahorsky mitgetheilte complicirtere Zusammensetzung. Ferner ist es sehr interessant, dafs H. Friedrich (l. c.) durch Behandeln des $(NH_4)_2PbCl_6$ mit kalter, concentrirter Schwefelsäure das Bleitetrachlorid selbst gewann; es bildet eine klare, gelbe, stark lichtbrechende, specifisch schwere, jedoch leicht bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich allmählich zu $PbCl_2$ und Cl_2 zersetzt, unter concentrirter Schwefelsäure in der Kälte jedoch ziemlich beständig ist. Spec. Gewicht bei 0° = 3,18; Erstarrungspunkt = — 15°; liefert mit viel Wasser $Pb(OH)_4$ und HCl, mit wenig Salzsäure in der Kälte einen gelben, krystallinen Körper, vermuthlich H_2PbCl_6. Das Bleitetrachlorid ist ebenso wie das $SnCl_4$ unempfindlich gegen Schwefelsäure. Auch haben vorläufige Versuche zur Darstellung von Bleitetrabromid H. Friedrich (l. c.) bei Einwirkung von Brom auf $PbBr_2$ und überschüssige Bromkaliumlösung bei 0° eine rothbraune krystallinische Substanz ergeben, welche wahrscheinlich Bleitetrabromid—Bromkalium ist.

Die Untersuchungen über die Gruppe Vanadin, Niob und Tantal beschränkten sich im letzten Jahre auf wenige Versuche von Valerian von Klecki, Colorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Vanadin neben grofsen Mengen von Eisen[2]), sowie Ueber die Trennung der Vanadinsäure von der Chromsäure[3]), und von Gerhard Krüfs[4]), Ueber die Bildung von Sulfosalzen des Vanadins. Bekanntlich ist ja die Bestimmung des Vanadins neben Eisen kaum exact durchführbar und doch ist eine einfache und rasche Bestimmung von

---

[1]) Journ. chem. soc. 63, 1136 bis 1137. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 374 bis 380. — [3]) Ibid. S. 381 bis 382. — [4]) Ibid. 3, 264 bis 266.

Vanadin in Eisenerzen sehr erwünscht. v. Klecki untersuchte die in Vanadinschwefelsäurelösung durch Traubenzucker hervorgebrachte Färbung, die auf einer Reduction der V_2O_5 beruht, und verglich sie colorimetrisch mit Normallösungen. Um Chromsäure von Vanadinsäure zu trennen, stützt v. Klecki sich auf die Thatsache, dafs das vanadinsaure Uranoxyd in Essigsäure unlöslich, chromsaures Uranoxyd hierin jedoch löslich ist. Gemischte Vanadat- und Chromat-Lösungen wurden demnach mit Uranylnitrat versetzt und mit Essigsäure aufgekocht. Die Resultate waren annähernd gute. Was die Untersuchung der Sulfovanadate anbetrifft, so gelang es G. Krüfs, dieselben auch auf trockenem Wege zu erhalten. So wurde beispielsweise das Natriumsalz Na_3VS_3O gewonnen, das dem früher [1]) auf nassem Wege erhaltenen $Na_3VS_3O.5H_2O$ entspricht.

Metallisches Chrom wurde von Henri Moissan [2]) im elektrischen Flammenbogen dargestellt, indem Chromoxyd durch Kohle mit einem Strom von 350 Amp., 50 Volts in 8 bis 10 Minuten reducirt wurde. Zunächst bildet sich geschmolzenes, glänzendes Chromcarbür mit wechselndem Kohlenstoffgehalt, aus dem sich durch weiteres Erhitzen mit Chromoxyd reines metallisches Chrom erhalten läfst. Metallisches Mangan wurde in analoger Weise von Moissan gewonnen. Auch Em. Placet [3]) stellte Versuche zur Darstellung von metallischem Chrom an, und zwar durch Elektrolyse wässeriger Chromalaunlösungen unter Zusatz von Alkalisulfat und Schwefelsäure, wobei sich nach Placet am negativen Pol metallisches Chrom schön niederschlagen soll. Erhitzt man Chrommetall im Flufssäuregas auf Rothgluth, so entsteht nach C. Poulenc [4]) Chromfluorür, CrF_2, als krystallinische grüne Masse, die unterhalb 1300° nicht flüchtig ist; spec. Gewicht 4,11. Chromfluorid, CrF_3, bildet sich bei Einwirkung von gasförmiger Flufssäure auf $CrCl_3$, oder auf Cr_2O_3. Bei 1200° sublimirt das Fluorid zum Theil in feinen Nadeln, zum Theil in grünen, stark lichtbrechenden Prismen; spec. Gewicht 3,78. Giefst man wässerige Chromfluoridlösung in Alkohol, so bildet sich $Cr_2F_6.7H_2O$ in kleinen hellgrünen Prismen.

Durch Schmelzen von Chromoxyden, Chromoxydsalzen, bezw. von Ammoniumchromaten mit Ammoniumsulfat wurden nach F. Klobb's [5]) Beiträgen zum Studium der Chromoxydsalze erhalten:

---

[1]) G. Krüfs u. K. Ohnmais, Lieb. Ann. 263, 40 bis 72. — [2]) Schnelle Darstellung von Chrom und Mangan bei hoher Temperatur, Bull. soc. chim. [3] 11, 13 bis 15. — [3]) Compt. rend. 115, 945. — [4]) Ibid. 116, 253 bis 256. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 9, 663 bis 668.

$(SO_4)_3Cr_2 . 3[SO_4(NH_4)_2]$, hellgrüne Nadeln, schwer löslich in Wasser, $(SO_4)_3Cr_2 . SO_4(NH_4)_2$, wasserfrei, $= (Cr_2 4 SO_4)(NH_4)_2$, hexagonale, tafelförmige Krystalle, auch in kochendem Wasser unlöslich.

Ueber Kalium- und Ammoniumtetrachromate bringen G. Wyrouboff[1]), sowie auch G. C. Schmidt[2]) kürzere Mittheilungen, und es sei dem Referenten der Hinweis auf die wiederholt übersehene Untersuchung von G. Krüfs und E. Jäger[3]) gestattet, durch welche die Frage nach der Existenz und den Bildungsweisen der Polychromate experimentell schon beantwortet ist. Auch wurden die Absorptionsspectren einiger Chromverbindungen von W. Laprach[4]) eingehend studirt.

Molybdän, Wolfram und auch Vanadin wurden ebenfalls von H. Moissan[5]) im elektrischen Strome dargestellt, jedoch enthielten die Metalle stets wechselnde Mengen von Kohlenstoff; es wurden Ströme bis zu 1000 Amp. und 70 Volts angewandt. Aus diesen, sowie den entsprechenden Versuchen über die Darstellung metallischen Chroms von Moissan geht hervor, dafs Chrom schwerer schmelzbar ist als Platin; dann folgen in Bezug auf Schwerschmelzbarkeit die Metalle Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin.

Das Atomgewicht des Molybdäns ist von Edgar F. Smith und Philipp Maas[6]) neu bestimmt worden, was nach den Schwankungen, die zwischen den bisher gefundenen Werthen bestehen, freudig zu begrüfsen ist. Smith und Maas bedienten sich der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf Molybdänsäure[7]), wobei Molybdänsäure leicht und quantitativ in Form eines flüchtigen Molybdänsäurechlorhydrates, $MoO_3 . 2 HCl$, oder Molybdänylchlorides, $MoO_2Cl_2 . H_2O$, fortgeht. In dieser Weise wurde Na_2MoO_4 im Salzsäurestrom in $NaCl$ übergeführt und als Mittel von 10 Bestimmungen $Mo = 96,087$ $(O = 16)$ gefunden. Es eignet sich diese Verflüchtigung als $MoO_2Cl_2 . H_2O$ nach Smith und Maas, sowie auch nach den Versuchen von E. Péchard[8]) vorzüglich zur Bestimmung des Molybdäns, sowie zur quantitativen Trennung der Molybdänsäure von Wolframsäure, sobald dieselben in Form von Natronsalzen vorliegen. Auch wurden die Oxybromide und Oxyfluoride des Molybdäns, die man analog dem $MoO_2Cl_2 . H_2O$ erhält, von E. F. Smith und V. Oberholtzer[9]) untersucht

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 153. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2917 bis 2918. — [3]) Ibid. 22, 2037. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 47, 305 bis 339. — [5]) Compt. rend. 116, 1225 bis 1227. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 280 bis 282. — [7]) Vergl. hierzu Edgar F. Smith u. Vickers Oberholtzer, Ueber die Einwirkung der Haloidsäuren in Gasform auf Molybdänsäure, Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 236 bis 246. — [8]) Compt. rend. 114, 173; Ann. chim. phys. [6] 28 (1893). 537 bis 565. — [9]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 236 bis 246.

und auch die Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdänylchlorid von den gleichen Autoren studirt [1]).

In entsprechender Weise untersuchten Edgar F. Smith und Vickers Oberholtzer [2]) die Einwirkung verschiedener Gase auf metallisches Wolfram. Sie fanden, dafs Wolframmetall bei Rothgluth nicht angegriffen wird durch Kohlenoxydgas, und auch nicht durch Ammoniak. (Auch auf Molybdänmetall sind beide Gase bei Rothgluth nach Smith ohne Einwirkung.) Dagegen reagirt Carbonylchlorid, $COCl_2$, mit diesen beiden Metallen leichter, indem bei Molybdän die Reaction schon bei 150 bis 200° beginnt und alles Molybdän als dunkelrother Dampf verflüchtigt werden kann, beim Wolfram die Reaction, wie es scheint, erst bei höherer Temperatur eintritt. Im ersteren Falle bildet sich wahrscheinlich ein Gemenge von $MoOCl_4$ und $Mo(CO)Cl_4$ und bei der Einwirkung auf Wolframmetall sublimiren bei beginnender Rothgluth orangefarbene Krystalle von $WOCl_4$ fort. Auch wurde die Einwirkung von Chlorschwefeldämpfen auf Molybdän und auf Wolfram durch Smith und Oberholtzer (l. c.), sowie die Einwirkung von Ammoniak auf Wolframchlorid von Edgar F. Smith und Owen L. Schinn [3]) studirt.

Eine silberglänzende, harte Eisenwolframlegirung wurde nach Th. Poleck und Bruno Grützner [4]) in der Biermann'schen Metallindustrie, Hannover, dargestellt in hexagonalen Krystallen von der Härte des Korunds, Zusammensetzung $FeWo_2$, neben einer krystallinen Grundmasse: $FeWo_3C_3$. Auch berichtet Wm. H. Wahl [5]) über ein Wolframeisen von der Zusammensetzung Fe_4W.

Ein neues Wolframsuboxyd bildet sich nach William P. Headden [6]) als Nebenproduct bei der Darstellung von Eisenzinnverbindungen. Es zeigte die Zusammensetzung WoO und bildete hexagonale, lichtgraue bis zinnweifse Kryställchen mit Metallglanz von grofser Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Säuren.

Ueber die Chemie des Urans liegen nur zwei kürzere Mittheilungen von W. F. Hillebrand über Darstellung und specifisches Gewicht des krystallisirten Urandioxydes [7]), sowie über ein weiteres Beispiel der Isomorphie von Thorerde und Urandioxyd [8]) vor. Aus denselben geht hervor, dafs

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 374 bis 380. — [2]) Ibid. 5, 63 bis 68. — [3]) Ibid. 4, 381 bis 383. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 35 bis 38. — [5]) Journ. Frankl. Inst. 134 470 bis 472; Chem. News 66, 322 bis 323. — [6]) Amer. Journ. science (Sill.) 45, 280 bis 286. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 243 bis 247. — [8]) Ibid. S. 248 bis 251.

das Uranoxynitrid, $U_{10}N_4O_{18}$, von Uhrlaub[1]) nicht existirt, dafs fernerhin das specifische Gewicht von UrO_2 fast 11 ist, weit höher, als bisher angenommen wurde. Ferner zeigten Schmelzen von Uranoxyden mit Borax und Thorerde, dafs Thorerde Urandioxyd isomorph vertreten kann.

Ferner liegt über die Säuren der Chrom-Molybdän-Wolfram- und der Vanadin-Gruppe noch eine Anzahl von Untersuchungen von C. Friedheim, E. Péchard, F. Kehrmann, A. Rosenheim, M. A. Recoura vor, die als Studium über „complèxe anorganische Säuren“ von gemeinschaftlichem Gesichtspunkte aus betrachtet werden können. Da dieses Gebiet jedoch durch einige zu Anfang des Jahres 1894 erschienene, sowie zum Theil bei der anorganischen Zeitschrift noch im Druck befindliche, interessante Mittheilungen von C. Friedheim weiterhin beleuchtet wird, so seien diese Untersuchungen über complexe Säuren zusammen mit diesen neueren Erscheinungen im folgenden Jahresberichte abgehandelt.

Zur Chemie des Mangans wurde oben schon berichtet, dafs H. Moissan im elektrischen Flammenbogen metallisches Mangan durch Einwirkung starker Ströme in analoger Weise wie das Chrom aus Chromoxyd darstellte; das gewonnene Mangan enthielt Kohlenstoff. Auch nach Wm. H. Greene und Wm. H. Wahl bildet sich bei der Reduction von Manganoxyden durch Kohle ein Carbür, und zwar Mn_3C. Ferner gewannen diese Autoren durch Schmelzen von graugrünem Monoxyd, MnO, mit granulirtem Aluminium unter Kalk und Flufsspath in Magnesittiegeln metallisches, 97 procentiges Mangan. Das Mangan ist nach einer Untersuchung von Richard Lorenz und Fr. Heusler[3]) bei einer nur wenig über dem Schmelzpunkt des Metalles liegenden Temperatur flüchtig[4]); S. Jordan[5]) bestätigt diese Angaben. O. Prelinger[6]) gewann metallisches Mangan fernerhin aus elektrolytisch dargestellten Amalgamen, unter welchen er den Körper Mn_2Hg_5 als eigene Verbindung betrachtet.

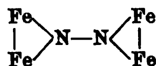
In Bezug auf die Umwandlung des fleischrothen Mangansulfürs in das grüne Sulfür und die Eigenschaften dieser Körper liegen von M. Antony und P. Donnini[7]) Mittheilungen vor, nach denen beide Sulfide deutlich krystallin erhalten und das fleischrothe Sulfid durch Erhitzen auf 300 bis 320° in die grüne Modi-

---

[1]) Inauguraldissertation von Uhrlaub. Göttingen 1861. — [2]) Journ. Frankl. Inst. **135**, 218 bis 223. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 225 bis 229. — [4]) Ibid. S. 220 bis 224 ist ein vorzüglicher neuer Glühofen für sehr hohe Temperaturen von Richard Lorenz beschrieben. — [5]) Compt. rend. **116**, 752 bis 753. — [6]) Monatsh. f. Chem. **14**, 353 bis 370. — [7]) Gazz. chim. **25**, 560.

fication verwandelt wurde. Letztere ist specifisch schwerer als das fleischrothe Mangansulfür. Ueber die Fällung des Mangans durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak und über die volumetrische Bestimmung der Manganoxyde liegt eine Anzahl von Mittheilungen von A. Carnot[1]), von Harry C. Jones[2]), sowie von Alex Gorgeu[3]) vor.

Zur Chemie der achten Gruppe ist in Bezug auf das Eisen zu berichten, dafs G. J. Fowler[4]) durch Erhitzen von Eisen im Ammoniakstrom bis fast auf die Schmelztemperatur des Bleies ein Nitrid Fe_2N erhielt, dem Fowler die Constitution



zuschreibt. Auch konnte dasselbe Product, jedoch weniger leicht, durch Erhitzen von Eisenamalgam, oder von Ferrochlorid in einer Ammoniakatmosphäre gewonnen werden. Das graue Nitrid ist zersetzlich durch Wasserstoff, Chlor, Schwefelwasserstoff, sowie durch Wasserdampf. Bezüglich der Constitution des magnetischen Eisenoxydes liegen Aeufserungen von Stephen H. Emmens[5]), sowie von W. G. Brown[6]) vor, die einen möglichst entsprechenden Ausdruck für das chemische und physikalische Verhalten des magnetischen Eisenoxyds zu geben versuchen.

Aus den Arbeiten über das amorphe, wasserhaltige Eisenoxyd, das krystallinische Eisenoxydhydrat, das Kaliumferrit und das Natriumferrit von J. M. van Bemmelen und E. A. Klobbie[7]) ist hervorzuheben, dafs Eisenoxyd in heifser starker Kali- oder Natronlauge Ferrit bildet, welches bei fortgesetztem Erhitzen krystallinisch wird. Durch Wasser werden die Krystalle von Kaliumferrit in Eisenhydroxyd verwandelt. Durch Schmelzen dargestellte, hexagonale Krystalle von Natriumferrit bilden bei 15° mit Wasser ein wirkliches Monohydrat von Eisenoxyd, dessen Eigenschaften sich nicht mit denjenigen des Göthits decken.

Krystallisirte Fluorverbindungen des Eisens hat C. Poulenc[8]) durch Einwirkung von Flufssäuregas auf Metall, bezw. auf Chlor- oder Sauerstoffverbindungen des Eisens erhalten, und zwar $FeF_2 . 4H_2O$, sowie auch das wasserfreie FeF_2 in weifsen, glänzenden Prismen, ferner Fe_2F_6 in kleinen, grünlichen

---

[1]) Compt. rend. 116, 1295 bis 1297, 1375 bis 1378; Bull. soc. chim. [3] 9, 613 bis 622, 646 bis 650. — [2]) Compt. rend. 117, 781 bis 783. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 9, 490 bis 496. — [4]) Chem. News 68, 152 bis 153. — [5]) Journ. anal. appl. Chem. 6, 583 bis 588. — [6]) Ibid. 7, 26 bis 28. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. 46, 497 bis 529. — [8]) Compt. rend. 115, 941 bis 944.

Krystallen. — Eisenoxalattripelsalz haben F. Kehrmann und Nicolas Pickersgill[1]) nach einer Mittheilung über einige neue Doppelsalze der Oxalsäure jetzt ebenfalls dargestellt[2]), und zwar entsprechend der Zusammensetzung $2K_2(C_2O_4) + Na_2C_2O_4 + Fe_2(C_2O_4)_3$, oder vereinfacht $= K_2NaFe(C_2O_4)_3$. Entsprechende Aluminium-, Chrom- und Kobaltoxydsalze: $KNa_2Al(C_2O_4)_3 + 4H_2O$, $KNa_2Cr(C_2O_4)_3 + 4H_2O$, $KNa_2Co(C_2O_4)_3 + 4H_2O$, wurden ebenfalls gewonnen.

Durch Einwirkung von Wasserdampf auf Eisenchlorid stellte G. Rousseau[3]) Oxychloride, wie sie früher vom selben Autor durch Erhitzen concentrirter Eisenchloridlösung in Einschmelzröhren erhalten waren[4]), dar. Liefs Rousseau bei Temperaturen zwischen 150° und mehr als 300° Ferrichloriddämpfe und Wasserdampf auf einander einwirken, so bildeten sich $2Fe_2O_3 . Fe_2Cl_6 . 3H_2O$; $2Fe_2O_3 . Fe_2Cl_6$, oder auch $3Fe_2O_3 . Fe_2Cl_6$, je nach der gewählten Temperatur. Erhitzt man Ferrochlorid (wasserfreies) im Einschmelzrohr mehrere Tage lang mit überschüssigem Brom auf 100°, so erhält man nach C. Lenormand[5]) undurchsichtige, dunkle Krystalle von Eisenchlorobromid, $FeCl_2Br$, die leicht flüchtig und hygroskopisch und aufser in Wasser auch in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Toluol leicht löslich sind. Das Chlorobromid läfst sich in einer Bromatmosphäre umsublimiren; für sich erhitzt, verliert es Brom. Dieses Chlorobromid ist analog einem Chlorojodid des Eisens, das sich nach den interessanten und umfangreichen Untersuchungen von Karl Seubert[6]), sowie von Karl Seubert und A. Dorrer[7]), Ueber die Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodkalium und auf Jodwasserstoff sehr wahrscheinlich bei der Duflos'schen Eisenoxydbestimmung auf jodometrischem Wege bildet[8]). Die Wechselwirkung von Ferrichlorid und Jodkalium findet nach Seubert und Dorrer weder entsprechend der Gleichung



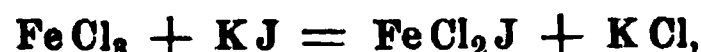
$$FeCl_3 + KJ = FeCl_2 + KCl + J,$$

noch nach der Formel



$$FeCl_3 + 3KJ = FeJ_2 + 3KCl + J$$

statt. Aller Wahrscheinlichkeit nach bildet sich ein intermediäres Eisenchlorojodid, $FeCl_2J$:



$$FeCl_3 + KJ = FeCl_2J + KCl,$$

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 133 bis 137. — 2) Vergl. hierzu Jahrb. d. Chem. 1, 108. — 3) Compt. rend. 116, 188 bis 190. — 4) Vergl. Jahrb. d. Chem. 1, 107. — 5) Compt. rend. 116, 820 bis 823; Journ. pharm. chim. [5] 27, 503 bis 506. — 6) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 334 bis 338. — 7) Ibid. S. 339 bis 353. — 8) Ibid. S. 411 bis 436.

das sich mit viel Wasser je nach den Bedingungen der Zeit, Verdünnung, Temperatur mehr oder weniger quantitativ entsprechend dem Vorgange



$$FeCl_2J = FeCl_2 + J$$

zerlegt. Die Existenz eines durch Wasser zersetzbaren Ferrichlorojodides ist nach Seubert und Dorrer in der Weise leicht nachweisbar, dafs alkoholische Ferrochloridlösung mit Jodtinctur versetzt eine dunkelbraune Flüssigkeit liefert, die Schwefelkohlenstoffe nicht violett färbt. Die Schwefelkohlenstoff-Jodreaction tritt erst nach Zusatz von Wasser zur alkoholischen Eisenchlorojodidlösung ein. Eine Besprechung der jodometrischen Bestimmung des Eisens, sowie der Bestimmung des Eisens in Mineralien ist auch durch E. Nihoul[1]) gegeben.

Die Atomgewichte des Nickels und Kobalts wurden von Clemens Winkler[2]) durch die Beziehungen von Metall auf Chlorsilber, bezw. auf Silber neu bestimmt und im Mittel gefunden: Ni = 58,90 und Co = 59,67; es weichen diese Werthe von den früher vom selben Autor gewonnenen Resultaten ab. Zu diesen Bestimmungen wurde elektrolytisch gefälltes Nickel bezw. Kobalt verwendet. In kritischen Präparatenstudien giebt fernerhin S. P. L. Sörensen[3]) eingehende Mittheilung über Darstellung von Nickel- und von Kobaltpräparaten. Auch hat G. v. Knorre[4]) Erfahrungen über die Verwendung von Nitroso-β-naphtol in der quantitativen Analyse, insbesondere zur Trennung von Nickel und Kobalt mitgetheilt. Was die Ueberführung von Kaliumkobalto- in Kaliumkobalti-cyanid anbetrifft, die in analytischer Beziehung von Interesse ist, so nimmt eine Mischung von Kobaltlösung, Cyankalium und Natronlauge nach Thomas Moore[5]) weit mehr Sauerstoff auf, als der Gleichung $2K_4Co(CN)_6 + 2H_2O + O = 2K_3Co(CN)_6 + 2KOH + H_2O$ entspricht; auch lieferte die entstandene rothbraune Lösung Sauerstoff beim Kochen unter Bildung von $K_3Co(CN)_6$. Dieses Verhalten läfst auf das Vorliegen von höherwerthigem Kobalt in diesen cyanalkalischen Lösungen schliefsen. Die Einwirkung von reducirenden Agentien auf Kaliumnickelocyanid wurde von Thomas Moore[6]) ebenfalls studirt.

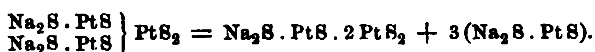
Das Atomgewicht des Palladiums, das auch im Jahre 1892 von Bailey und Lamb[7]) neu bestimmt wurde, war abermals

---

[1]) Rev. univ. des Mines 21, 58 (1893). — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 10 bis 25, 462 bis 464. — [3]) Ibid. 5, 354 bis 373. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. (1893) S. 264 bis 269. — [5]) Chem. News 68, 295 bis 296. — [6]) Ibid. S. 295. — [7]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 2, 95.

Gegenstand der Untersuchung, und zwar fanden Joly und Leidié[1]) durch Elektrolyse wässeriger Lösungen von $PdCl_2 . 2KCl$, das bei 100° im Vacuum getrocknet war, für das Atomgewicht des Palladiums Pd = 105,438 (O = 15,96); dasselbe stimmt mit einer von Bailey und Thornton erhaltenen Zahl 105,459 fast überein. Harry F. Keller und Edgar F. Smith dagegen fanden nach Elektrolyse von Palladammoniumchlorid Pd = 106,914 (H = 1; N = 14,01; Cl = 35,37). — Zur Kenntnifs der Palladiumsulfide berichtet ferner P. Petrenko-Kritschenko[2]), dafs die für Palladiumsulfür angesprochenen Körper höchst wahrscheinlich Gemische von PdS_2 und Pd_2S sind. Palladium und Platin lassen sich nach Edgar F. Smith[3]) in der Weise vom Iridium trennen, dafs erstere bei Gegenwart von überschüssigem Alkaliphosphat und freier Phosphorsäure durch den galvanischen Strom gefällt werden, während Iridium unter diesen Bedingungen nicht ausfällt.

Die Einwirkung von gasförmiger Salzsäure und Sauerstoff auf Platinmetalle benutzt Wm. L. Dudley[4]), um Platinmetalle aufzulösen; diese Einwirkung beruht auf der bekannten Thatsache, dafs feinvertheilte Platinmetalle Salzsäure und Sauerstoff in Chlor und Wasser umsetzen. Die Sulfosalze des Platins sind weiter durch R. Schneider[5]) studirt worden, wonach sich das Dinatriumplatosulfoplatinat mit siedendem Wasser, wie folgt, umsetzt:



$$\left.\begin{matrix} Na_2S . PtS \\ Na_2S . PtS \end{matrix}\right\} PtS_2 = Na_2S . PtS . 2PtS_2 + 3(Na_2S . PtS).$$

$Na_2S . PtS$ wird weiterhin durch Wasser zersetzt und liefert NaOH und $3PtS . SNa_2 . SH_2 . SH_2$. Letzterer Körper ist in Wasser mit portweinrother Farbe löslich und wird aus solchen Lösungen durch Alkohol gefällt.

Von besonderem Interesse sind die Untersuchungen über einige stickstoffhaltige Platinverbindungen von M. M. Vèzes[6]), dem es gelang, eine grofse Anzahl von Zwischenproducten zwischen dem K_2PtX_4 (X = Cl, Br oder J) und $K_2Pt(NO_2)_4$, sowie zwischen K_2PtX_6 und dem hypothetischen Kaliumplatinitrit, $K_2Pt(NO_2)_6$, zu erhalten. Ausgangsmaterial bildete das Kaliumplatonitrit, $K_2Pt(NO_2)_4$, und es ist interessant zu sehen, wie durch mannigfaltige Aenderung der Versuchsbedingungen Reihen wie $K_2Pt(NO_2)_4Br_2$, $K_2Pt(NO_2)_3Br_3$, $K_2Pt(NO_2)_2Br_4$ und verschiedene andere sich darstellen liefsen.

---

[1]) Compt. rend. **116**, 146 bis 148. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **4**, 247 bis 250. — [3]) Amer. chem. Journ. **14**, 435 bis 437. — [4]) Journ. amer. chem. soc. **15**. 272. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. **48**, 411 bis 424. — [6]) Compt. rend. **116**, 99 bis 102, 185 bis 188 und Ann. chim. phys. **29**, 145 bis 215.

Ueber die Einwirkung von Chlor und Kohlenoxyd auf Iridium berichtet U. Antony[1]), dafs flüchtige Producte sich hierbei nicht bilden. Es stehen diese Resultate in einem gewissen Widerspruch mit denjenigen, welche F. Mylius und F. Förster[2]) vor einem Jahre erhielten. Ferner berichtet Antony[3]), dafs bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kaliumiridiumlösung weder Iridiumbisulfid, noch nach voraufgegangener Reduction ein Sesquisulfid sich bilde, sondern dafs ein Gemenge von Bisulfid und Sesquisulfid ausfällt, dessen Zusammensetzung von der Versuchstemperatur abhängt. Es stehen die Resultate dieser Versuche in einem gewissen Einklang mit den oben mitgetheilten Resultaten von Petrenko-Kritschenko bezüglich der Palladiumsulfide. Iridiumbisulfid stellte M. Antony[4]) hierauf durch Behandeln von Lithiumiridiumchlorid mit Schwefelwasserstoff und Extrahiren des Chlorides mit Alkohol dar. JrS_2 bildet ein braunes Pulver, das luftbeständig ist und weder von Salzsäure noch von concentrirter Salpetersäure angegriffen wird.

Ueber das Osmium liegt aufser einer Mittheilung von Wl. Gulewitsch, Ueber die Verarbeitung von Osmiumrückständen[5]) eine ausführlichere Untersuchung von Hermann Moraht und Carl Wischin[6]), Beiträge zur Kenntnifs des Osmiums vor. Dieselbe führte zu der interessanten Darstellung der freien Osmiumsäure, $OsO_3 . H_2O = H_2OsO_4$. Dieselbe ist schwarz und riecht an feuchter Luft stark nach Ueberosmiumsäure. Die Osmiumsäure wurde dargestellt aus dem Kaliumsalz K_2OsO_4, indem dasselbe durch Wasser zersetzt wurde: $K_2OsO_4 + 2H_2O = 2KOH + H_2OsO_4$, und zwar unter Alkoholzusatz und Durchleiten von Wasserstoff, um die Bildung von Ueberosmiumsäure zurückzuhalten. Die freie Osmiumsäure ist nach Moraht und Wischin eine sehr reactionsfähige Substanz und reagirt z. B. mit Schwefelwasserstoff heftig schon in der Kälte. In dieser Weise gewannen die Autoren ein Osmiumoxysulfid, $(OsSO)_2H_2O$. Dasselbe enthält nach den vorliegenden Versuchen sehr wahrscheinlich zwei SH-Gruppen, so dafs die Constitution als $OsO_3 . SH . SH$ anzunehmen ist. Auch über die Halogen- und Oxyhalogenverbindungen des Osmiums bringt die vorliegende Untersuchung interessante Mittheilungen.

Bei Besprechung der neueren Forschungen aus dem Gebiete der Metallchemie wurden die Studien über Metallammoniakverbindungen oben nicht erwähnt; dieselben sollen im Folgenden

[1]) Gazz. chim. 22, 547. — [2]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 2, 96. — [3]) Gazz. chim. 22, 184. — [4]) Ibid. p. 190. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 126 bis 128. — [6]) Ibid. 3, 153 bis 179.

kurz zusammengefafst werden, da sie durch Alfred Werner's hochinteressante Beiträge zur Constitution anorganischer Verbindungen [1]) hervorragendes Interesse für die weitere Ausbildung unserer theoretischen Vorstellungen auf anorganischem Gebiete gewonnen haben.

Die Metallammoniaksalze können entstanden gedacht werden aus Ammoniak und Metallsalzen, ebenso wie Chlorammonium aus Ammoniak und dem Haloidsalz des Wasserstoffes, der Salzsäure, entsteht. Werner classificirt die hierher gehörenden Verbindungen wie folgt:

Die erste Classe enthält Verbindungen, welche auf ein Metallatom sechs Ammoniakmolecüle enthalten, oder sich von diesen ammoniakreichsten Verbindungen nach bestimmten Regeln ableiten. Als Beispiel sei das


Luteokobaltchlorid, $Co(NH_3)_6Cl_3$,

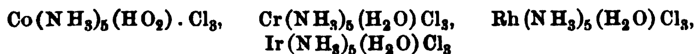
aufgeführt. In die zweite Classe reiht Werner diejenigen Verbindungen ein, welche auf ein Metallatom vier Ammoniakmoleküle, wie beispielsweise das


Kupferammoniaknitrat, $Cu(NH_3)_4(NO_3)_2$,

enthalten, oder sich von solchen Körpern ableiten. Und eine dritte Classe von Verbindungen bilden diejenigen ammoniakalischen Metallsalze, in welchen das Verhältnifs von Wasserstoff zu Stickstoff nicht mehr wie 3 : 1 ist; als Beispiel sei das $H_2N—Hg—Cl$ aufgeführt. Die Verbindungen der letzten Classe liegen aufserhalb der Werner'schen Besprechungen. Die Zusammensetzung der Metallammoniaksalze mit sechs und mit vier NH_3-Molekülen kann je nach der Werthigkeit des Metallatoms verschiedene Formen annehmen:


$Pt(NH_3)_6Cl_4$; $Co(NH_3)_6Cl_3$; $Ni(NH_3)_6Cl_2$.

Auch werden die Formeln der vom [Metall $(NH_3)_6$] und [Metall $(NH_3)_4$] ableitbaren Verbindungen von Werner in übersichtlicher Weise classificirt, indem er darauf hinweist, wie in diesen Metallammoniakverbindungen die NH_3-Moleküle durch andere Molekel, wie durch Wasser, Sulfide, Alkohole, Aether, Kohlenoxyd u. s. w., ersetzt werden können. So leiten sich beispielsweise von den Luteoverbindungen des Kobalts, Chroms, Rhodiums, Iridiums, welche die Gruppe [Metall $(NH_3)_6$] enthalten, durch Eintritt von einem Molekül Wasser an Stelle eines Ammoniakmoleküls die Roseoverbindungen:


$Co(NH_3)_5(HO_2).Cl_3$, $Cr(NH_3)_5(H_2O)Cl_3$, $Rh(NH_3)_5(H_2O)Cl_3$, $Ir(NH_3)_5(H_2O)Cl_3$

ab und ferner kann beispielweise im Platodiamminchlorid, $Pt(NH_3)_4Cl_2$ das (NH_3) auch durch andere Gruppen ersetzt werden, wie in


$Pt[S(CH_3)_2]_4Cl_2$ und $Pt[P(C_2H_5)_3]_4Cl_2$.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 267 bis 330.

Aus den Verbindungen mit $M(NH_3)_6$ und $M(NH_3)_4$ sind fernerhin durch Austritt von NH_3-Gruppen neue Reihen von Körpern abzuleiten, wie beispielsweise von den Luteokobaltverbindungen ausgehend:


$Co(NH_3)_6X_3$
Luteosalze


$Co(NH_3)_5X_3$
Purpureosalze


$Co(NH_3)_4X_3$
Praseosalze


$Co(NH_3)_3X_3$
Hexamminsalze

und von den Platodiamminverbindungen ausgehend die Körper:


$Pt(NH_3)_4Cl_2$
Platodiamminchlorid

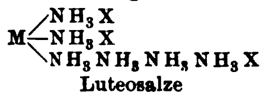

$Pt(NH_3)_3Cl_2$
Platomonodiamminchlorid


$Pt(NH_3)_2Cl_2$.
Platosamminchlorid

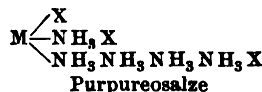
So giebt Werner in einfacher Systematik eine höchst übersichtliche Classificirung der Metallammoniaksalze.

Ferner weist Werner darauf hin, dafs bei solchem Austritt von Ammoniak aus Metallluteoverbindungen von der allgemeinen Formel $M(NH_3)_6X_3$ [1]) gleichzeitig ein Functionswechsel der Säurereste X eintritt. Es geht dieses zunächst ans dem Beispiel hervor, dafs im Luteokobaltchlorid, $Co(NH_3)_6Cl_3$, alle drei Chloratome durch Silbernitrat in der Kälte sofort fällbar sind, d. h. sich wie Ionen verhalten, während in der Lösung des Chloropurpureokobaltchlorides, $Co(NH_3)_5Cl_3$, nur mehr zwei Chloratome als Ionen fungiren und das dritte in der Kälte durch Silbernitrat nicht mehr fällbar ist. Auch auf anderen Wegen ist dieser Functionswechsel des einen Chloratoms nachgewiesen, wonach Werner annimmt, dafs in den Purpureoverbindungen dieser eine einwerthige Säurerest X an Stelle des ausgetretenen sechsten Ammoniakmoleküls direct mit dem betreffenden Metallatome verbunden ist.

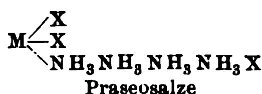
Ferner sind nach Werner in den Praseo- bezw. Hexamminverbindungen von den allgemeinen Formeln $M(NH_3)_4X_3$ und $M(NH_3)_3X_3$, entsprechend den zwei, bezw. drei aus den Luteoverbindungen, $M(NH_3)_6X_3$, ausgetretenen NH_3-Molekeln, hier zwei bezw. drei einwerthige Säurereste, X_2 und X_3, nach Werner direct an das Metallatom gebunden zu betrachten. So weist Werner darauf hin, dafs nach Gibbs im Hexakobaltamminnitrit, $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$, und nach Palmaer im Hexairidiumamminchlorid, $Ir(NH_3)_3Cl_3$, alle drei einwerthige Säurereste X_3 die Eigenschaft, als Ionen zu wirken, verloren haben. Ein derartiges Verhalten würde durch die Blomstrand und Jörgensen'schen Formeln



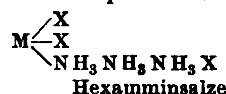
Luteosalze



Purpureosalze



Praseosalze



Hexamminsalze

---

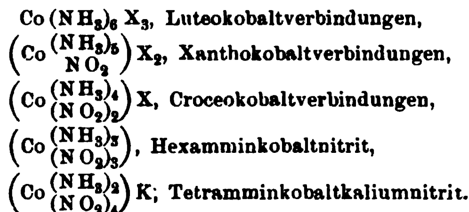
[1]) M = Metallatom, X = einwerthiger Säurerest.

speciell in Bezug auf die Hexamminverbindungen nicht erklärt werden, indem in diesen nach Blomstrand-Jörgensen der dritte Säurerest X nach wie vor durch NH_3-Gruppen mit dem Metallatom verbunden bleibt. Somit ist es nach Werner am übersichtlichsten, die Metallammoniakverbindungen der ersten Classe, welche sich von den Luteoverbindungen ableiten und weniger als 6 NH_3-Gruppen enthalten, im Anschlufs an die Luteosalze in der Weise zu formuliren, dafs die nicht mehr als Ion wirkenden Säurereste zusammen mit den Ammoniakmolekeln und dem Metallatome in eine Klammer eingeschlossen werden. Hiernach ergiebt sich:



$$M(NH_3)_6X_3 \quad \left(M{(NH_3)_5 \atop X}\right)X_2 \quad \left(M{(NH_3)_4 \atop X_2}\right)X \quad \left(M{(NH_3)_3 \atop X_3}\right).$$

Der allmähliche Functionswechsel der X-Gruppen tritt nach Werner ferner auch in dem Verhalten folgender Kobaltammoniakverbindungen klar hervor:



$Co(NH_3)_6X_3$, Luteokobaltverbindungen,

$\left(Co{(NH_3)_5 \atop NO_2}\right)X_2$, Xanthokobaltverbindungen,

$\left(Co{(NH_3)_4 \atop (NO_2)_2}\right)X$, Croceokobaltverbindungen,

$\left(Co{(NH_3)_3 \atop (NO_2)_3}\right)$, Hexamminkobaltnitrit,

$\left(Co{(NH_3)_2 \atop (NO_2)_4}\right)K$; Tetramminkobaltkaliumnitrit.

Aus diesen Betrachtungen, sowie aus den Discussionen von Werner über die Bildung ammoniakärmerer Verbindungen aus den Metallammoniaksalzen von den allgemeinen Formeln $M(NH_3)_6X_4$ und $M(NH_3)_6X_2$ geht hervor, dafs den Metallatomen in diesen Metallammoniakverbindungen die Fähigkeit zukommen mufs, sechs Gruppen direct an sich zu binden. Auch weist Werner eingehend darauf hin, wie man durch allmählichen und schliefslich vollständigen Ersatz der NH_3-Moleküle durch H_2O von den Metallammoniakverbindungen bei vielen Metallen zu den am häufigsten auftretenden Hydratformen ihrer Salze gelangt. Das Verhalten der wasserhaltigen Metallsalze scheint nach Werner nun insofern demjenigen der Metallammoniakverbindungen ähnlich zu sein, indem die Functionen des Wassers und des Ammoniaks in diesen Verbindungen analoge sind. Das violette Chromchlorid ist $Cr(H_2O)_6Cl_3$, während das grüne Chromchlorid fünf Molekel H_2O zu enthalten scheint: $Cr(H_2O)_5Cl_3$. Im grünen Chromchlorid wirken nun lediglich zwei Chloratome als Ionen, während aus violettem Chromchlorid alles Chlor durch Silbernitrat ausfällbar ist. Wir haben hier also analoge Verhältnisse, wie bei den Luteo- und Purpureoverbindungen und würden demnach entsprechend den Formeln



$$Cr(NH_3)_6Cl_3 \quad \text{und} \quad \left(Cr{(NH_3)_5 \atop Cl}\right)Cl_2$$

die Constitution der beiden Chromchloride wie folgt auffassen können:



$Cr(H_2O)_6Cl_3$ und $\left(Cr\genfrac{}{}{0pt}{}{(H_2O)_5}{Cl}\right)Cl_2$.
violettes Chromchlorid grünes Chromchlorid

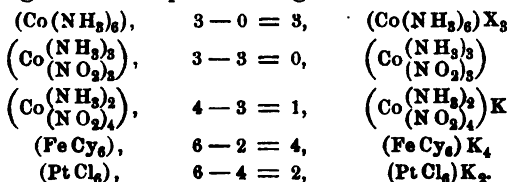
Auch weist Werner auf die mannigfaltigen Beziehungen zwischen den Hydraten und Doppelsalzen von Metallsalzen hin, aus denen ebenfalls folgt, dafs wir zunächst stets mit einem Metallatom und sechs daran gebundenen Gruppen, d. h. mit Radicalen von der allgemeinen Formel MR_6 zu thun haben. Ferner zeigt Werner, dafs man sich über die Constitution dieser Radicale MR_6 zweckentsprechende Vorstellungen machen kann, wenn man sich das Metallatom als Centrum des ganzen Systems und die sechs mit dem Metallatom verbundenen Moleküle an den Ecken eines Octaëders um das Metallatom herum gelagert denkt.

Alle diese Verhältnisse wurden nach Obigem zunächst an den Metallammoniakverbindungen der ersten Classe, welche auf ein Metallatom $6NH_3$-Molekel enthalten, oder sich von derartigen Verbindungen ableiten, erörtert. Werner schliefst hieran eine ganz analoge Besprechung der Metallammoniaksalze der zweiten Classe, die auf ein Metallatom nur vier NH_3-Moleküle enthalten, an. Es läfst sich auch hier aus den Metallammoniaksalzen $[M(NH_3)_4]X_2$ [1]) eine ganze Anzahl ammoniakärmerer Verbindungen durch Ersatz von NH_3 durch andere Gruppen, sowie durch eventuelle directe Bindung von X an das Metallatom ableiten, und es tritt uns auch hier wiederum ein Metallatom, umgeben mit einer ganz bestimmten Anzahl von Gruppen — hier MR_4, bezw. MA_4, wie Werner es hier bezeichnet — entgegen.

Diese Anschauung, dafs sich eine ganz bestimmte Anzahl von Ammoniak- oder Wassermolekeln, oder von einwerthigen Resten zunächst um ein Metallatom gruppirt, ist im Stande, den Zusammenhang zwischen anscheinend ganz verschiedenen Verbindungen zu vermitteln. Werner folgert ferner, dafs diese direct mit dem Metallatom verbundenen Complexe in einer ersten Sphäre um das Atom herum liegen, und dafs die anderen Complexe, welche beispielsweise in den Metallammoniakverbindungen der ersten Classe nicht zum Radical (MR_6) oder (MA_6) gehören, sich aufserhalb dieser ersten Sphäre in einer zweiten Sphäre befinden. Werner weist dann darauf hin, dafs zwischen der Wirkungsweise von Molekülen wie H_2O, NH_3, PR_3 u. s. w. und derjenigen einwerthiger Radicale innerhalb der Radicale (MA_6) ein grundsätzlicher Unterschied besteht, indem die Valenz [2]) des durch das Metallatom und die sechs mit ihm ver-

[1]) M = Metallatom; X = einwerthiger Säurerest. — [2]) Unter Valenz ist hier die Zahl einwerthiger Radicale verstanden, welche gebunden werden können.

bundenen Complexe der ersten Sphäre gebildeten Radicals (MA_6) von den in dieser ersten Sphäre vorhandenen Molekeln, wie H_2O, NH_3 u. s. w., unabhängig ist, jedoch direct von der Valenz der einwerthigen Gruppen der ersten Sphäre bedingt wird. Die Valenz von (MA_6) ist nämlich gleich der Differenz der Valenz des Metallatoms und der Valenz der einwerthigen Gruppen der ersten Sphäre, wie dieses aus folgendem Beispiel hervorgeht:



$(Co(NH_3)_6)$,	$3 - 0 = 3$,	$(Co(NH_3)_6)X_3$
$\left(Co\begin{Bmatrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{Bmatrix}\right)$,	$3 - 3 = 0$,	$\left(Co\begin{Bmatrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{Bmatrix}\right)$
$\left(Co\begin{Bmatrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{Bmatrix}\right)$,	$4 - 3 = 1$,	$\left(Co\begin{Bmatrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{Bmatrix}\right)K$
$(FeCy_6)$,	$6 - 2 = 4$,	$(FeCy_6)K_4$
$(PtCl_6)$,	$6 - 4 = 2$,	$(PtCl_6)K_2$.

Die Wirkungsweise der Moleküle NH_3, H_2O u. s. w. innerhalb der ersten Sphäre denkt Werner sich in der Weise, dafs sie, indem diese Molekel selbst passiv sind, die Wirkungsstellen der Affinitätskraft des Metallatoms, die im Allgemeinen in der ersten Sphäre zunächst zur Thätigkeit gelangen, in eine vom Metallatom entferntere zweite Sphäre verlegen. Hiernach stellt man sich den Complex (MA_6) am vortheilhaftesten als ein Ganzes vor, in welchem nicht eine Gruppe eine von der anderen gesonderte Wirkung ausübt. „Die verschiedenen Einzelwirkungen verschwinden mit ihren specifischen Charakteren vielmehr in der Gesammtwirkung des ganzen Complexes und kommen als Valenz des Radicals mit speciellem elektrochemischen Charakter zum Ausdruck."

Viele Elementaratome besitzen die Eigenschaft, wie oben besprochen, mit sechs Gruppen zusammentretend, solche complexe Radicale zu bilden, und Werner bezeichnet als Coordinationszahl eines Elementaratomes die Anzahl von Atomgruppen, mit welcher das betreffende Atom sich in der besprochenen Weise zu einem zusammengesetzten Radical coordiniren kann.

„Die nächste Frage ist die, ob die Coordinationszahl bei allen Elementen gleich ist, oder von einem Element zum anderen wechselt. Das Letztere trifft zu, wie dies am klarsten aus den Verbindungen des Kohlenstoffs ersichtlich ist. Die zahllosen Beispiele von Kohlenstoffverbindungen haben stets gezeigt, dafs höchstens vier Gruppen oder vier Atome direct mit dem Kohlenstoffatom verbunden sein können, nie mehr; d. h. die Coordinationszahl des Kohlenstoffs ist 4. Betrachten wir nun vergleichsweise die Coordinationszahlen und Valenzzahlen der anderen Elementaratome, so finden wir, dafs fast sämmtliche Elementaratome für Coordinationszahl und Valenzzahl verschiedene Zahlenwerthe ergeben, während dieselben beim Kohlenstoff gleich sind, und es erscheint deshalb wahrscheinlich, dafs dieses zufällige Zusammenfallen

der beiden Zahlenwerthe beim Kohlenstoff die Differenzirung der beiden. Begriffe verhindert hat."

Mit diesen Vorstellungen ausgerüstet, bespricht Werner auch den Zustand der Metallsalze in wässeriger Lösung, und gelangt zu dem Schlufs, dafs die erste Bedingung zur elektrolytischen Dissociation eines Salzes zu erblicken ist in der Fähigkeit des Metallatomes, sich mit einer bestimmten Anzahl von Wassermolekülen zu einem Radical zu verbinden, in welchem die Wassermolekel so angeordnet sind, dafs eine directe Bindung zwischen dem Metallatom und dem Säurerest nicht eintreten kann.

Zur Stützung obiger Anschauungen über die Constitution der Metallammoniakverbindungen führten A. Werner und A. Miolati[1]) eine Anzahl von Bestimmungen des elektrischen Leitungsvermögens von in Betracht kommenden Körpern aus. Auch ist auf die ausführliche, sehr interessante Abhandlung von S. M. Jörgensen[2]), Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen V, hinzuweisen. In derselben zeigt Jörgensen, dafs speciell das Verhalten der Verbindungen $M(NH_3)_3X_3$, z. B. Palmaer's Triamminiridiumchlorid, von Werner nicht richtig erkannt ist, und dafs somit zum Theil die Einwendungen Werner's gegen die Blomstrand-Jörgensen'schen Anschauungen über die Constitution der Metallammoniaksalze hinfällig sind.

Jörgensen weist hierdurch nach, dafs die Auffassung Werner's: in den Verbindungen $M(NH_3)_3X_3$ der ersten Classe der Metallammoniakverbindungen zeige überhaupt kein negativer Complex mehr das Verhalten eines Ions, ohne sichere experimentelle Begründung dasteht, und es ist zu berücksichtigen, dafs speciell das Verhalten dieser Verbindungen einen der wesentlichsten Ausgangspunkte für die Werner'schen Anschauungen bildet. — Jörgensen hat in der citirten Arbeit fernerhin sehr werthvolle Beiträge gegeben zur Darstellung von Croceokobaltsalzen, Xanthokobaltsalzen, und mit diesen beiden isomeren Salzreihen, und fernerhin berichtet über Verbindungen aus der Gruppe mit der allgemeinen Formel $\overset{III}{M}(NH_3)_3X_3$ [3]), sowie über ein Chloronitrotetramminkobaltchlorid: $NO_2Cl.Co.NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.Cl$, welches das erste Salz ist, in dem das Kobalt mit zwei verschiedenen elektronegativen Radicalen verbunden auftritt.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 35 bis 55 u. Gazz. chim. (1893), S. 36. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 147 bis 196. — [3]) Jörgensen beschreibt zwei isomere $Rh(NH_3)_3Cl_3$, acht isomere $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$, sowie einige Triamminkobaltsalze.

Organische Chemie.

Von

C. A. Bischoff.

> „Für die Entwickelung der Gesetze, nach welchen die organischen Verbindungen zusammengesetzt sind, ist es unstreitig nützlich, mehrere verschiedene Ansichten aufzustellen, und selbst wenn diese später unrichtig befunden werden, so verdient doch derjenige, der sie aufgestellt hat, Dank, wenn sie ihn oder Andere zur Entdeckung neuer Thatsachen geführt haben.“ E. Mitscherlich (Poggendorff's Ann. 31, 631).

Am 7. Januar dieses Jahres waren es 100 Jahre seit dem Geburtstage Eilhard Mitscherlich's. Der Geburtstag läfst auch für den Forscher auf dem Gebiete der organischen Chemie die Erinnerung an Mitscherlich's Antheilen am Ausbau unseres Lehrgebäudes wieder lebhaft werden. Alexander Mitscherlich, welcher aus dem erwähnten Anlass eine Broschüre: „Erinnerung an Eilhard Mitscherlich“[1]) herausgegeben hat, schildert die Thätigkeit des grofsen Forschers in der organischen Chemie, indem er zunächst die bekannten Worte A. W. von Hofmann's[2]) über die denkwürdige Darstellung des Benzols aus der Benzoësäure und die Gewinnung des Nitrobenzols, die wir Mitscherlich verdanken, anführt und weiterhin darauf hinweist, dafs die Entdeckung von einer grofsen Reihe anderer neuer organischer Verbindungen, die, wie das Nitrobenzol, Prototype für viele Tausende von neuen Körpern geworden sind, auf Mitscherlich zurückzuführen ist. Es sei hier nur auf das Azobenzol, das Reductionsproduct des Nitrobenzols, auf die Benzolsulfosäure hingewiesen. Bei seinen Forschungen in der organischen Chemie stiefs Mitscherlich auf Reihen von Körpern, welche

[1]) Berlin, E. S. Mittler u. Sohn. — [2]) „Ein Jahrhundert chemischer Forschung unter dem Schirme der Hohenzollern.“ Rede zur Gedächtnifsfeier des Stifters der Königl. Friedrich Wilhelm's-Universität zu Berlin, am 3. August 1881. Berlin, Buchdruckerei der Kgl. Akademie d. Wissenschaften (G. Vogt).

chemische Veränderungen hervorbrachten, ohne sich selbst hierbei zu verändern, und legte diesen Körpern den Namen Contactsubstanzen bei. Die aus seinen Studien von Mitscherlich abgeleitete Theorie dieser Erscheinungen hat heute allerdings nur noch ein historisches Interesse. Ein gleiches Interesse befriedigt die folgende Abhandlung:

„Die chemischen Kenntnisse des Plinius.“ So betitelt sich eine Festschrift, welche E. O. von Lippmann in den „Mittheilungen aus dem Osterlande“ (N. F. 5. Band) veröffentlicht hat. Daselbst finden wir im IV. Abschnitte, S. 397 folgende organische Stoffe vertreten: 1) Erdöl, Terpentinöl, Harz und Pech, von denen, wie von den im Folgenden aufgeführten, die Eigenschaften, das Vorkommen, die Reinigung und die Verwendung recht genau angegeben sind; 2) Oele und Fette; speciell erwähnt sind: Mandelöl, Sesamöl, Ricinusöl, Traubenkernöl, Nufsöl, Palmöl, Behenaöl, Erucasamen-, Rettigsamen-, Leinsamen-, Nesselsamenöl u. a., ferner zahlreiche Fette, die von den verschiedenartigsten Thieren herstammen; 3) Wachs; 4) Stärke und Zucker nebst süfs schmeckenden Pflanzensäften; 5) Gummi und Pflanzenschleim; 6) Pflanzensäuren, darunter: Ameisensäuren (aus den Haaren der Fichtenraupe), Essigsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Gerbsäure; 7) Farbstoffe: Indigo, Purpur, Krapp, Scharlachbeere, Orseille; 8) Harze: Aloë, Ammoniakharz, Asa foetida, Balsame, Bernstein, Colophonium, Drachenblut, Euphorbiumharz, Galbanumharz, Ladanum, Laser, Mastix, Myrrhenharz, Opoponax, Scammoniumharz, Styrax, Weihrauch; 9) ätherische Oele in grofser Anzahl; 10) Alkaloide: Aconitum, so genannt nach dem pontischen Hafen Acone, Opium, Veratrin, Hysocyamin, Coniin u. a., bei denen auch die damals angewendeten Gegengifte angegeben sind; 11) schildert Plinius den Leim, das Eiweifs, die Galle und zahlreiche pflanzliche Bitterstoffe. Als ein aufserordentlich bitterer, beifsender, ätzender Stoff, der ein heftiges Gift ist, jedoch in der Medicin angewandt wird, wird derjenige bezeichnet, den die Canthariden enthalten, „gewisse Käfer, welche aus den Würmern hervorgehen, die sich aus den Auswüchsen der Feigen, Birnen, Fichten, Disteln, Eschen und Rosen bilden“.

Die dankenswerthe Herausgabe der Briefe unserer grofsen Todten bildet in der Neuzeit fast den einzigen Beitrag zur Geschichte unserer Wissenschaft. Auch für die Kenntnifs der Entwickelung der organischen Chemie und für die Charakteristik der auf diesem Felde thätigen Chemiker haben wir neuerdings aus solchen Briefwechseln schöpfen können. So erfahren wir von Carl Wilhelm Scheele („Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen“ [1]), dafs er

---

[1]) Herausgegeben von A. E. Nordenskjöld, Stockholm 1892, P. A. Norstedt u. Söner.

sich u. a. mit dem Aether, dem Essigäther, beschäftigt hat, dafs er die Ameisensäure, Essigsäure, Reactionen der Benzoësäure studirt hat. Zahlreiche und interessante Notizen über die Cyanverbindungen und insbesondere das Berlinerblau weisen die Briefe auf. Die Studien über Fette, Seifen, Oele finden in Bemerkungen über das Glycerin im Jahre 1783 ihren Abschlufs. Ferner finden wir Reactionen des Terpentins und des Camphers, Eigenschaften der Milchsäure, der Milchzuckersäure, der Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure und ihrer Salze, der Pyroweinsäure und Mannigfaches über den Zucker erwähnt.

Wie sich unter Liebig die organische Chemie mehr und mehr als selbständiges Glied entwickelt hat, tritt deutlich hervor aus dem Briefwechsel zwischen Berzelius und Liebig, welchen J. Carrière im Jahre 1893[1]) herausgegeben hat und der zusammen mit dem schon 1884 von Edv. Hjelt[2]) edirten „Bruchstücke aus den Briefen F. Wöhler's an J. J. Berzelius“ und dem bekannten Briefwechsel zwischen „Liebig und Wöhler“, dessen Bekanntgabe wir dem unvergefslichen A. W. von Hofmann[3]) verdanken, die beste Grundlage für die Charakteristik dieser Forscher darstellt. Von wie vielerlei verschiedenen Beobachtungen in diesen Briefen die Rede ist, das zu schildern, mufs ich mir an dieser Stelle versagen, aber auf eines möchte ich insbesondere die jüngeren Fachgenossen hinweisen: auf den eigenartigen Genufs, den die Erkenntnifs der einzelnen Persönlichkeiten und ihr Urtheil über die Zeitgenossen bietet. Wie köstlich schildert z. B. Wöhler die französischen Chemiker, besonders Dumas[4]), und wie kräftig äufsert sich Liebig in seinem Briefe an Berzelius über den gleichen Forscher! Berzelius, Wöhler, Liebig, sie alle glauben wir unter uns wandeln und reden zu hören, wenn wir uns in das Studium ihrer Briefe versenken.

Nachträglich sei auch noch auf einen anderen Beitrag zur Charakteristik Liebig's hingewiesen, welcher in einer Rectoratsrede A. von Baeyer's[5]) enthalten ist. Dieselbe betitelt sich: „Liebig's Verdienste um den Unterricht in den Naturwissenschaften“ und führt an den gegenübergestellten Beispielen von Liebig und Helmholtz den Gedanken durch, wie der Lehrer und Forscher auf dem Gebiete der Naturwissenschaften lernen mufs, „in Erscheinungen zu denken“, um sodann im gleichen Sinne lehren zu können. Gay-Lussac, Humboldt und Dumas werden in der genannten Publication gleichfalls, wenn auch nur flüchtig, charakterisirt.

---

[1]) München und Leipzig, J. F. Lehmann. — [2]) Berlin, R. Oppenheim. — [3]) Braunschweig 1888. — [4]) Zwei Briefe an Berzelius aus dem Jahre 1833, veröffentlicht und commentirt von Edv. Hjelt: Särtryck ur Finska Vet. Soc. Öfversigt. Häfte XXXV, 1893. — [5]) München 1892, Druck von D. C. Wolf u. Sohn.

Auch für den neuesten Trieb, den wir am Aste der organischen Chemie sich mehr und mehr entwickeln sehen, für die Stereochemie, sind im letzten Jahre Beiträge geschichtlicher Natur geliefert worden. So hat Eiloart in seinem „Guide to Stereochemistry“[1]) ein ausführliches Verzeichnifs der diesbezüglichen Literatur geliefert, welches er in vier Perioden eintheilt: I. vor 1800; II. 1800 bis 1873; III. 1874 bis 1884; IV. 1885 bis 1892, und ich habe mich bemüht, in meinem „Handbuch der Stereochemie“[2]) im ersten Abschnitte: „Die historische Entwickelung der Principien der Stereochemie“, ein ausführliches Bild von den Antheilen, welchen die einzelnen Forscher an der Entwickelung dieses Zweiges der Chemie besitzen, zu entrollen.

Was die übrige Bibliographie des abgelaufenen Jahres betrifft, so sei noch auf folgende Werke hingewiesen, die theils die gesammte organische Chemie, theils einzelne Capitel derselben betreffen: 1) Beilstein's Handbuch[3]), von dem der erste Band abgeschlossen ist und der zweite: aromatische Verbindungen, bereits in mehreren Lieferungen vorliegt; 2) die Lehrbücher von V. Meyer und P. Jacobson[4]), von denen der erste Band (Allgemeiner Theil und Verbindungen der Fettreihe, 1128 S.) vorliegt, — von F. Krafft[5]) (gr. 8⁰, 725 S., die ganze organische Chemie umfassend), und endlich das in den Kreisen der Studirenden so beliebte, in vierter Auflage erschienene „Kurze Lehrbuch der organischen Chemie“ von A. Bernthsen[6]), unter Mitwirkung von E. Buchner, bearbeitet (kl. 8⁰, 558 S.). Von allgemeinem Interesse ist ferner das Buch von Lassar-Cohn: „Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien“, welches in zweiter, vermehrter und verbesserter Auflage erschienen ist[7]) (kl. 8⁰, 507 S.).

Unser Interesse beanspruchen ferner zwei grössere Monographien: O. Kühling, „Handbuch der stickstoffhaltigen Orthocondensationsproducte“ (gr. 8⁰, 628 S.[8]) und die „Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate“ von F. Reverdin und H. Fulda[9]), — eine Ergänzung des bekannten Werkes von Reverdin und Noelting: „Sur la constitution de la Naphtaline et de ses derivés.“ In den genannten Tabellen sind auch die im letzten Jahre erschienenen ausführlichen Arbeiten von H. Erdmann über die Naphtalinderivate[10]) bereits berücksichtigt.

Kleinere Monographien, die für manchen Forscher die Orien-

---

[1]) New York, A. Wilson und Halle, E. Pittard. — [2]) Frankfurt, H. Bechhold, 1893, I. Band. — [3]) Hamburg, L. Vofs. — [4]) Leipzig, Veit u. Comp. — [5]) Leipzig und Wien, F. Deuticke. — [6]) Braunschweig, Vieweg u. Sohn. — [7]) Hamburg und Leipzig, L. Vofs. — [8]) Berlin, R. Oppenheim. — [9]) Basel, Genf, Lyon, Georg u. Comp. — [10]) Liebig's Ann. d. Chem. 275, 184, 255 ff.

tirung in speciellen Capiteln unserer Wissenschaft bedeutend erleichtern, bringen alljährlich ja auch unsere „Handwörterbücher“, von denen das „Neue“ sogenannte „Fehling’sche“ im Jahre 1893 Artikel über die Sebacinsäure, die Seminose und das Sieden[1]) brachte, während das in rascherem Tempo erscheinende „Ladenburg’sche Handwörterbuch“ in dem nun abgeschlossenen elften Bande Artikel über Sprengstoffe, Steinkohlentheer, Stereochemie[2]), Stickstoff (Hydrazin: Aldazine, Ketazine, Azin, Azoïmid), Sulfonsäuren, Terpene, Tetraphenylverbindungen, Tetrazole, Tetrazotsäuren, Thiazole und die Thierstoffe enthält.

Endlich sei noch auf einige Werke hingewiesen, die zwar dem Gebiete der physikalischen Chemie angehören, aus denen aber oft auch der Organiker sich Rath erholen kann:

„Das Verhältnifs der stereochemischen Theorien zu dem optischen Drehungsvermögen der organischen Körper“, welches P. Walden für mein oben citirtes „Handbuch der Stereochemie“ bearbeitet hat. Es sind daselbst die allgemeinen Beziehungen mit ausführlicher Literaturangabe besprochen und sodann classenweise alle organischen Verbindungen von einigermafsen erkannten Constitutionen aufgeführt, welche optisch activ sind und, soweit Angaben darüber auffindbar waren, mit Angabe der Gröfse des Drehungsvermögens. Auch die inactiven Isomeren finden sich daselbst behandelt.

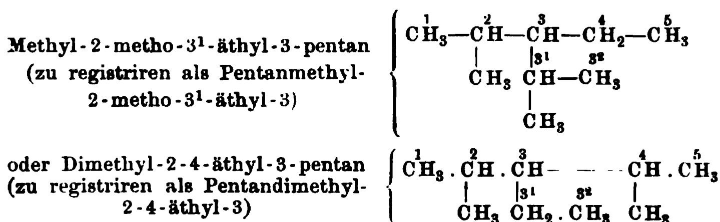
Die „physikalisch-chemischen Tabellen“, welche im Verein mit 15 Mitarbeitern H. Landolt und R. Börnstein in zweiter Auflage[3]) haben erscheinen lassen, sind für den Organiker ein unentbehrliches Nachschlagebuch und haben bei ihrem Neuerscheinen eine beträchtliche Erweiterung erfahren. Manches Interessante bietet sich auch für denjenigen, der die „Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper“ verfolgt, in der diesem Gebiet gewidmeten dritten Abtheilung von „Graham-Otto’s Lehrbuch der Chemie, I. Band[4])“, von welcher im letzten Jahre drei Capitel erschienen sind: A. Arzruní, „Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung“; A. Horstmann, „Beziehungen zwischen der Raumerfüllung fester und flüssiger Körper und deren chemischer Zusammensetzung“, und R. Přibram, „Ueber die Beziehungen zwischen innerer Reibung und der chemischen Zusammensetzung flüssiger Substanzen.“ In allen drei Capiteln sind es namentlich die Verhältnisse der isomeren Körper, die für uns von Interesse sind.

---

[1]) Auch als Separatausgabe bei Vieweg, Braunschweig, erschienen. — [2]) Siehe Jahrbuch 1892, S. 100. — [3]) Berlin, J. Springer. — [4]) Braunschweig, Vieweg und Sohn.

Die im Vorjahre [1] ausführlich besprochene Regelung der chemischen **Nomenclatur** ist unterdessen von manchen Forschern schon angewendet worden, nachdem in den Fachzeitschriften der einzelnen Länder mehr oder minder ausführlich die Beschlüsse des Genfer Congresses wiedergegeben wurden. Für uns hat das meiste Interesse das Referat von F. Tiemann, dem Redacteur der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft [2], da in demselben zugleich die Grundsätze angegeben sind, nach welchen künftighin bei der Registrirung des Inhalts der Berichte verfahren werden soll. Obwohl das neue Nomenclaturprincip im Allgemeinen die Anwendung von zwei verschiedenen Namen, z. B. auf ein und denselben Kohlenwasserstoff ausschliefst, so ist diese Möglichkeit doch in einzelnen Fällen vorhanden, z. B.:

Diisopropyläthylmethan kann genannt werden:



Die Redaction wird den letzteren Namen wählen und verfährt damit in solchen Fällen nach der Regel:

„Wenn die Hauptkette in zweierlei Weise zu formuliren ist, so wählt man diejenige, welche die Verzweigung der Seitenketten am meisten vermeidet.“

In Bezug auf einige andere Ergänzungen der Genfer Beschlüsse mufs auf das Original verwiesen werden. Die Lücke, welche noch in Bezug auf die Benennung der verschiedenen Configurationsformeln bleibt, ist auch von Seiten der Redaction der Berichte vorläufig nicht ausgefüllt worden.

Anderweitig sind mehrfach Benennungen vorgeschlagen bezw. erläutert worden für solche Verbindungen, für welche die Genfer Beschlüsse noch keine Entscheidung gebracht haben: Sammelnamen, Ringcomplexe.

So wünscht W. E. Stone [3] den Begriff „Kohlehydrate“ beschränkt auf die homologe Reihe von Aldehyden oder Ketonalkoholen von der Formel $C_nH_{2n}O_n$, mit folgenden gemeinsamen Eigenschaften: 1) Süfser Geschmack; 2) Optische Activität; 3) Reductionsvermögen gegen alkalische Metallsalzlösungen; 4) Fähigkeit, mit Phenylhydrazin eigenthümliche krystallinische Verbindungen zu

[1]) S. 100. — [2]) l. c. 26, 1595. — [3]) Science 21, 149.

bilden. Danach wären die Cellulosen ausgeschlossen, während Saccharose, Lactose als Anhydride oder ätherartige Formen der Hexosen zu den Derivaten der Kohlehydrate gerechnet werden sollen.

Hier seien noch folgende Specialnamen erläutert, die im letzten Jahre vorgeschlagen worden sind:

Xanthen[1]) für Methylendiphenylenoxyd $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle C_6H_4$

Dipropionyl[2]) für Imidopropionylcyanäthyl $\begin{matrix} C_2H_5-C=NH \\ | \\ CH_3-CH-CN \end{matrix}$

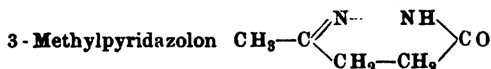
Diacetonitril[2]) für Imidoacetylcyanmethyl $\begin{matrix} CH_3-C=NH \\ | \\ CN-CH_2 \end{matrix}$

Chloramine, Dichloramine[3]), z. B. $C_3H_7.NHCl$; $C_3H_7.NCl_2$

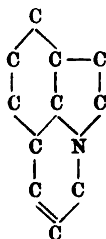
Amidoxylnitrile[4]) für Hydroxylaminnitrile $\begin{matrix} & & H & & & \\ & & | & & | & \\ HO & - & N & - & C & - CN \\ & & | & & | & \\ & & H & & & \end{matrix}$

Amidoxylsäuren[4]) $\begin{matrix} & & H & & H & \\ & & | & & | & \\ HO & - & N & - & C & - COOH \\ & & | & & | & \\ & & H & & H & \end{matrix}$ (Amidoxylessigsäure).

Pyridazole[5]): Verbindungen aus γ-Ketosäureestern, die einen sechsgliedrigen Ring enthalten, der um eine CH_2-Gruppe reicher ist als Pyrazol und sich zu diesem verhält wie Pyridin zu Pyrrol, z. B.



Lilolin[6]) entsprechend dem „Julolin" (vergl. Jahrbuch 1892, 201):

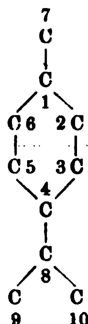


Buzylen[7]) $NH=N-NH-NH_2$ (nur in Derivaten bekannt).

---

[1]) E. Dreher u. St. v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 71. — [2]) E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 105. — [3]) A. Berg, Compt. rend. 116, 327. — [4]) W. v. Miller u. J. Plöchl, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1546; vgl. Jahrbuch 1892, S. 148. — [5]) Th. Curtius, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 408, 417. — [6]) E. Bamberger u. H. Sternitzki, l. c. 1298. — [7]) Th. Curtius, l. c. 1264.

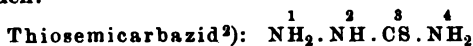
Für die als „Menthole“ zu bezeichnenden Hydroxyderivate des Hexahydrocymols schlägt A. v. Baeyer[1]) die folgende Bezifferungsweise vor, wobei die oberhalb der punktirten Linie gelegene Hälfte als „Carvol-“, die unterhalb als „Menthol“-Seite bezeichnet wird:



Hiernach ergeben sich:

Primäres	Carvomenthol (7) unbekannt
„	Menthol (9) oder (10) unbekannt
Secundäres	Carvomenthol (2), früher Tetrahydrocarveol
„	Menthol (3)
Tertiäres	Carvomenthol (1)
„	Menthol (4)
„	Isomenthol (8) unbekannt.

Die Bezifferung folgender Gebilde ist ferner vorgeschlagen worden:



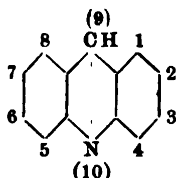




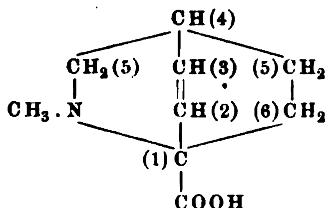


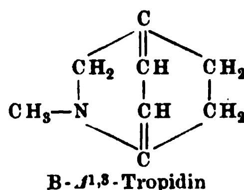
[1]) l. c. 2268. — [2]) G. Pulvermacher, l. c. 2813. — [3]) C. Stöhr, Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 448. — [4]) C. Stöhr, Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 448.

Acridin[1]):



Anhydroecgonin, Tropidincarbonsäure etc. sollen nach A. Einhorn[2]) so benannt werden, dafs die dem Benzolkern angehörenden Kohlenwasserstoffatome durch B mit den Ziffern 1 bis 6 ausgezeichnet werden, wobei als B 1 das dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoffatom bezeichnet wird. Das einzige aufser dem Benzolring stehende Kohlenstoffatom des Piperidinringes wird mit „Pip-5", der Stickstoff mit n, die Stelle der doppelten Bindung mit Δ bezeichnet. Diese Art der Bezifferung ist der von A. v. Baeyer für die Chinolinreihe vorgeschlagenen[3]) nachgebildet.





B-$\Delta^{1,3}$-Tropidin

Sowohl der Structur**isomerie**, als der Stereo**isomerie** sind im letzten Jahre zwei Abhandlungen allgemeineren Charakters gewidmet worden.

C. Laar[4]) stellt ein ziemlich detaillirtes System der Formen der Structurisomerie auf, indem er von dem Begriff der Tautomerie ausgeht. Die Abhandlung ist mit zahlreichen Formelbeispielen versehen, die das Verhältnifs für die mehrfach neu gewählten Bezeichnungen erleichtern. Wir müssen uns hier auf die Wiedergabe der Zusammenstellung seines Systems beschränken.

A. Isomerien ohne Valenzwechsel.

I. Viergliedrige (quaternäre) Formen.

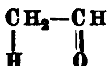
1) Gewöhnliche Positionsmetamerie (Stellungsisomerie im engeren Sinne; Kernisomerie und Metamerie im engeren Sinne, z. B. primäre, secundäre Alkohole).

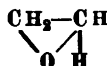
---

[1]) C. Gräbe und K. Lagodzinski, Liebig's Ann. d. Chem. 276, 39. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 453. — [3]) l. c. 17, 961. — [4]) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilkunde zu Bonn 1893, S. 39.

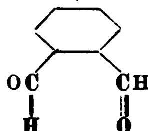
2) Typus mit Ringverschiebung (Anthracen, Phenanthren).

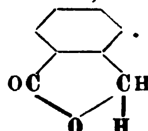
3) Triptychon: Dreiringschliessung oder -öffnung, Aldehyd, Aethylenoxyd):





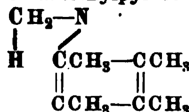
4) Polyptychon (Phtalaldehyd und Phtalid):

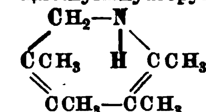




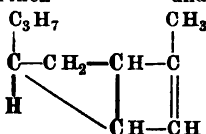
5) Typus der eingliedrigen } Ringerweiterung oder -verengerung.
6) Typus der mehrgliedrigen }

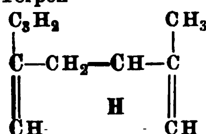
5-Pentamethylpyrrol und sec. Tetramethyldihydropyridin





6-Pinen und Terpen



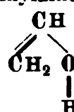


7) Typus der „Triaden“:

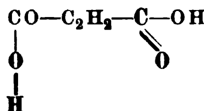
Aldehyd

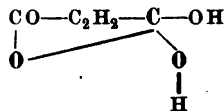


Vinylalkohol

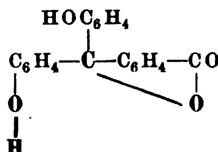


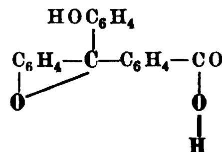
8) Ptychoïd: Maleïnsäure als Dicarbonsäure und als Dioxylacton:



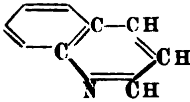


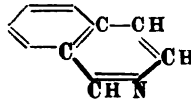
9) Typus mit Ringverschiebung: Phenolphtaleïn (frei und in Salzen):



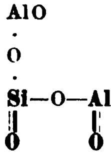


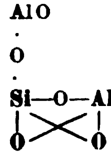
10) Chinolin-Isochinolin-Typus:



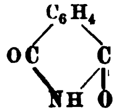


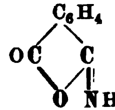
11) Disthen-Andalusit-Typus:



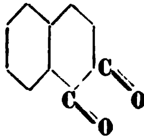


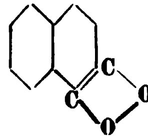
12) Typus der Imide:



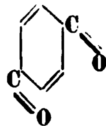


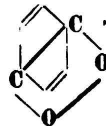
13) Orthochinon-Typus:



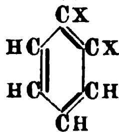


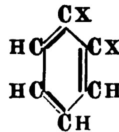
14) Parachinon-Typus:



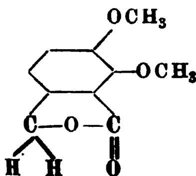


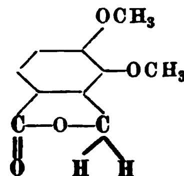
15) Benzolkern-Typus:





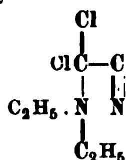
II. a) Sechsgliedrige Formen:



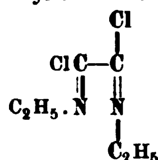


II. b) Biternäre Formen:

Diäthyloxalamidchloridnitril



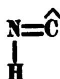
Diäthyloxalimidchlorid



B. Isomerien mit Valenzwechsel.

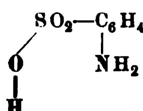
III. Dreigliedrige (ternäre) Formen:

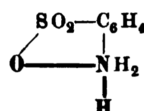
1) Dyaden: Cyanwasserstoff:



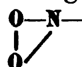


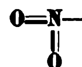
2) Typus der Amidosäuren: Sulfanilsäure:



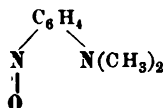


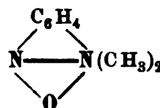
3) Typus der Nitrogruppe:





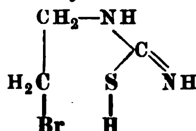
4) Typus des Nitrosodimethylanilins:



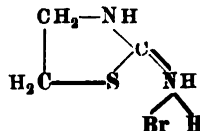


IV. Fünfgliedrige Formen:

Bromäthylthiocarbamid



Aethylenthiocarbammoniumbromid



C. Additions-Isomerie.

Z. B. Narceïn $C_{23}H_{29}NO_9 . 2H_2O$ und Pseudonarceïn $C_{23}H_{27}NO_8 . 3H_2O$.

Die an den isomeren „Constellationen" betheiligten Atome werden in „Planatome" und „Fixatome" unterschieden.

E. Molinari[1]) stellt eine „neue Hypothese“ unter dem Namen „Motochemie“ auf, welcher der Gedanke zu Grunde liegt, dafs die Bewegungen, welche ein polyvalentes Atom gegen die mit ihm verbundenen Atome desselben Systems macht, in verschiedener Weise erfolgen können, was im italienischen Original durch Notenbeispiele veranschaulicht wird. So kann im System



das vierwertige Kohlenstoffatom in vier Zeiteinheiten folgende zwei Arten von Bewegungsfolgen ausführen: Es stöfst entweder erst gegen a, dann gegen das andere a, dann gegen b und endlich gegen das andere b (I), oder zuerst gegen a, dann gegen b, nun gegen das zweite a und zuletzt gegen das zweite b (II).

I. a—a—b—b II. a—b—a—b.

Molinari will hierauf die zahlreichen Stereoisomerien und auch einige durch die seitherigen Grundsätze der Stereochemie nicht erklärbare anderweitige Isomeriefälle (z. B. Dimorphie des Ferrosulfates) zurückführen. Die Ansicht Molinari's (l. c. S. 119): „die Chemiker hätten nie versucht, die Bewegung der Atome in der Molekel selbst zu studiren“, ist übrigens nicht richtig, denn bekanntlich ist gerade über die „Rotationsfähigkeit“ gewisser Systeme sehr viel discutirt worden. — Wir müssen uns mit dem Hinweis auf die Ideen von Laar und Molinari begnügen, die vielleicht einmal in irgend einer Weise der Prüfung durch das Experiment zugänglich gemacht werden können. —

Von ortsisomeren Verbindungen ist im letzten Jahre nur die Gruppe der Amidobenzoësäuren:

ortho-, meta- und para-$NH_2 . C_6H_4 . COOH$

ausführlich in Bezug auf die Löslichkeitsunterschiede sowohl in Säuren und Basen[2]) als in indifferenten Lösungsmitteln[3]) (Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigäther) durch Oechsner de Coninck untersucht worden. Aus den Zahlen ergiebt sich folgende Reihenfolge der Löslichkeit in

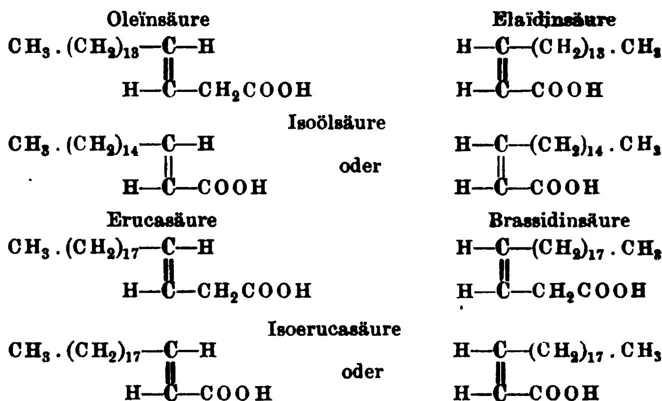
HCl	o < p < m	NH_3	p < o < m
HBr	m < p < o	$Ca(OH)_2$	p < o < m
HJ	m < o < p	$Ba(OH)_2$	o < p < m
HNO_3	p < m < o	CS_2	p < m < o
H_2SO_4	m < o < p	Essigäther	m < p < o
$C_2H_4O_2$ dil.	o < p < m	Wasser	p < o < m
$C_2H_4O_2$ kryst.	m < p < o		

[1]) Gazz. chimic. [2] 23, 47; Journ. f. prakt. Chem. [2] 48, 113. — [2]) Compt. rend. 116, 510. — [3]) l. c. S. 588.

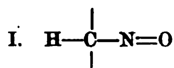
Bindungsisomerie ist namentlich bei den ungesättigten Säuren mehrfach studirt worden. So hat R. Fittig [1]) durch Behandeln der Itaconsäuren mit Natronlauge neue Säuren erhalten, denen er den Namen „Aticonsäuren" giebt.

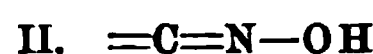
Beispiele:	Schmelzpunkte Dimethyl	Hexyl	Phenyl
Mesaconsäure	185 — 186°	153 — 154°	210°
Itaconsäure	162 — 163°	129 — 130°	180°
Aticonsäure	circa 140°	circa 110°	148°
Citraconsäure	91 — 93°	86°	103 — 106°

Wie bei diesen in Bezug auf die Constitution bezw. Configuration noch nicht ganz aufgeklärten Körpern, so ist auch bei der Isomerie der Oelsäure und Erucasäure Structur- und Stereoisomerie zu berücksichtigen. Nach Untersuchungen im Kasan'schen Laboratorium [2]) liegt folgende Gruppe vor, für welche A. Saytzeff folgende Formeln aufstellt:



Die Frage nach der Isomerie bezw. Constitution der Nitroso- und Isonitrosogruppe ist noch nicht definitiv gelöst. Durch V. Meyer und seine Schüler ist bekanntlich der Nachweis erbracht worden, dafs manche für Nitroso(I)verbindungen gehaltenen Gebilde



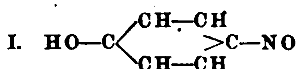


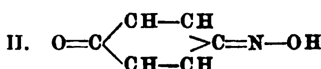
als Isonitrosoderivate (II) anzusehen sind (Acetessigester, Malonsäurederivate [3]).

---

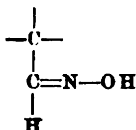
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 798; vgl. Jahrb. 1892, S. 114. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 24, 486 bis 508. Vgl. hierzu die von Baruch (Ber. d. d. chem. Ges. 27, 173) aus der Constitution der Stearoxylsäure abgeleiteten Formeln. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 15, 3070; 16, 608.

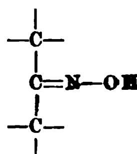
H. Goldschmidt[1]) hatte die Identität der Chinonoxime und Nitrosophenole nachgewiesen, woraus unter Berücksichtigung der neuerdings von J. L. Bridge[2]) bestätigten Identificirung des p-Nitrosophenols (seitherige Formel I) mit dem Chinonoxim (II) hervorgeht, daſs auch in der aromatischen Reihe keine echten Nitrosokohlenstoffverbindungen vorliegen:





Die in der letzteren Formel gezeichnete Gruppirung ist bekanntlich aus chemischen Gründen von der Mehrzahl der Chemiker seither auch im Hydroxylamin und seinen Derivaten angenommen worden. Die Richtigkeit dieser Annahme scheint neuerdings eine Stütze durch die Bestimmung des Refractionswerthes einer Anzahl von Hydroxylaminderivaten erhalten zu haben, welche Ch. Trapesonzjanz[3]) an Aldoximen (I) und Ketoximen (II):



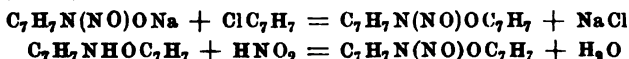


und J. W. Brühl[4]) an reinem

Hydroxylamin	Sdp. 58° bei 22 mm	Fp. 33,5°
β-Methylhydroxylamin . . .	„ 61—62° bei 16 mm	„ 41—42°
β-Aethylhydroxylamin . . .	sublimirt	„ 58°

ausgeführt haben.

Bei dieser Gelegenheit sei noch erwähnt, daſs nach Versuchen von R. Lindner[5]) den beiden Benzylderivaten des Nitroso-β-benzylhydroxylamins:

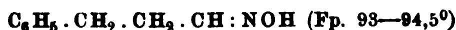


$$C_7H_7N(NO)ONa + ClC_7H_7 = C_7H_7N(NO)OC_7H_7 + NaCl$$
$$C_7H_7NHOC_7H_7 + HNO_2 = C_7H_7N(NO)OC_7H_7 + H_2O$$

die Formeln:



zukommen, und daſs W. Dollfuſs[6]) neuerdings das echte Hydrozimmtaldoxim

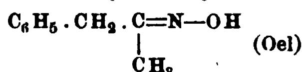


$$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH : NOH \text{ (Fp. 93—94,5°)}$$

---

[1]) l. c. 17, 213. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 277, 79. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1428. — [4]) l. c., p. 2508. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 275, 143. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1971.

aus Hydrozimmtaldehyd darstellte und das früher als Aldoxim bezeichnete Product[1]) als Benzylmethylketoxim



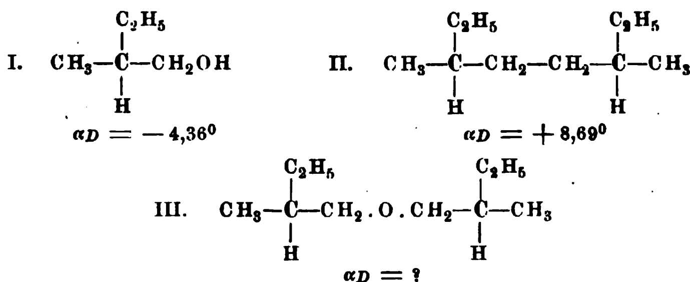
erkannte.

Die geometrisch-isomeren Verbindungen werden wir fortan in folgenden Gruppen betrachten:

I. Typus der asymmetrischen Kohlenstoffatome.

a) Optisch active Körper.

Hier sei zunächst erwähnt, dafs Ph. A. Guye[2]) seine Studien über das Drehungsvermögen und dessen Abhängigkeit von der Gröfse der dem asymmetrischen Kohlenstoffatom angelagerten Radicale fortgesetzt hat. Wie schon früher F. Just[3]) beim Amylalkohol (I) und dem Diamyl (II), so hat Guye eine Superposition der optischen Wirkungen bei der Verkettung gleich wirkender Radicale constatirt, z. B. beim Diamyloxyd (III), welches, aus activem Bromid und activem Alkohol bereitet, doppelt so stark dreht, wie das aus activem Bromid und inactivem Alkohol dargestellte:



Ferner dreht Amylvalerat, aus activem Amylalkohol und activer Valeriansäure bereitet, doppelt so stark als die Amylderivate, für deren Darstellung eine active und eine racemische Componente angewendet wurde.

Die von Guye[4]) aufgestellte Gesetzmäfsigkeit hat übrigens eine lebhafte Discussion hervorgerufen, an welcher sich Le Bel[5]), Colson[5]) und Friedel[5]) betheiligten und auf die hier nur hingewiesen werden kann.

---

[1]) l. c. **25**, 1908. — [2]) Compt. rend. **116**, 1378; Bull. soc. chim. [3] **9**, 403. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. **220**, 155. — [4]) Vergl. Jahrbuch 1891, S. 129 und „Étude sur la dissymmétrie moléculaire“. Genf 1891. — [5]) Compt. rend. **114**, 175, 304, 418, 473; **115**, 729, 763, 948, 994; **116**, 818, 1133; Bull. soc. chim. [3] **7**, 801 ff.

Die Zerlegung der Milchsäure in ihre optisch-activen Componenten, über welche im Vorjahre [1]) berichtet wurde, ist von T. Purdie [2]) weiterhin bewerkstelligt worden durch fractionirte Krystallisation des inactiven Zinkammoniumdoppellactats. Die Formel beider activer Salze ist

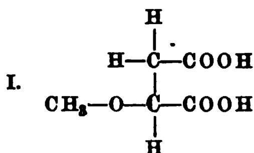


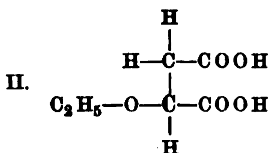
$$C_9H_{15}O_9Zn . NH_4 . 2 H_2O \qquad [\alpha]_D = \pm 6{,}06^0.$$

Hemiëdrische Flächen wurden bisher an den Krystallen noch nicht nachgewiesen.

P. Frankland und Mac-Gregor [3]) haben durch unterbrochene Gährung von inactivem Calciumlactat vermittelst eines nicht näher beschriebenen Bacteriums reines linksdrehendes Zinksarcolactat erhalten. Bei der Fortsetzung der Studien über die activen Salze und Aether der Glycerinsäure [4]) haben die Genannten bezw. J. R. Appleyard die Beobachtung gemacht, dafs der Bacillus aethaceticus eine Anpassung an die Lebensbedingungen zeigt, insofern als frische Culturen linksdrehendes Calciumglycerat nicht angreifen, während solche, die schon mehrfach zur Spaltung von Glycerinsäure gedient haben, nach Verbrauch der rechtsdrehenden Molekeln auch die linksdrehenden angreifen.

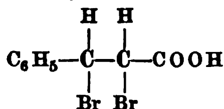
Die Addition von Alkoholen an Fumarsäureestern führt bekanntlich zu ätherartigen Derivaten der Aepfelsäure:

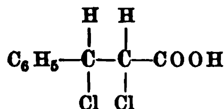
I. 

II. 

Die gezeichneten beiden Körper I. Methoxy-, II. Aethoxybernsteinsäure wurden durch die fractionirte Krystallisation des sauren Cinchoninsalzes (I und II) bezw. durch Penicillium glaucum (II) in active Componenten gespalten [5]).

Die Spaltung des inactiven Zimmtsäuredibromides [6]) und -dichlorides [7])





ist mit Hülfe der Strychninsalze (L. Meyer jun., Lieber-

[1]) Jahrbuch 1892, S. 110. — [2]) Journ. chem. soc. 63, 1143. — [3]) l. c., S. 1028. — [4]) Vergl. Jahrbuch 1891, S. 126; Chem. News 67, 92, 156; Journ. chem. soc. 63, 1028. — [5]) T. Purdie, Marshall, Walker, Chem. News 67, 35 ff. — [6]) Jahrbuch 1892, S. 110; Ber. d. d. chem. Ges. 26, 245, 829, 1664. — [7]) l. c., S. 833.

mann, Hartmann) gelungen und mit Hülfe des Cinchonins versucht worden (E. Erlenmeyer jun. [1]).

b) Optisch inactive Körper.

G. Griner [2]) hat zwei Erythrite dargestellt, von denen der eine mit dem natürlichen inactiven Erythrit identisch war. Die Synthese schlug folgenden Weg ein:

Butadien (Divinyl)



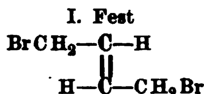
und Brom

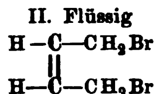


Dies lagert sich um in

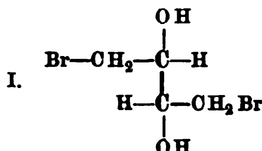


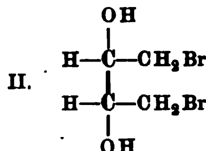
von dem zwei geometrisch-isomere Formen getrennt wurden:



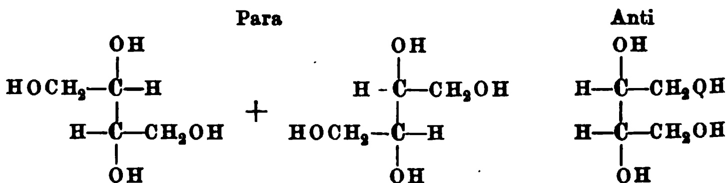


Diese wurden mittelst Permanganat hydroxylirt:





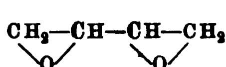
und dann das Brom durch Hydroxyl nach der Methode von Przybutik [3]) (trockenes gepulvertes Aetzkali) ersetzt. Der natürliche Erythrit stellt die durch intramolekulare Compensation inactive Form („Anti") dar, während der neue Erythrit die der Traubensäure entsprechende racemische („Para") Modification repräsentirt:

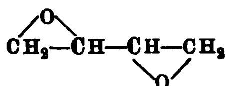


Aus den Dibromhydrinen entstehen zunächst die isomeren Aether:

---

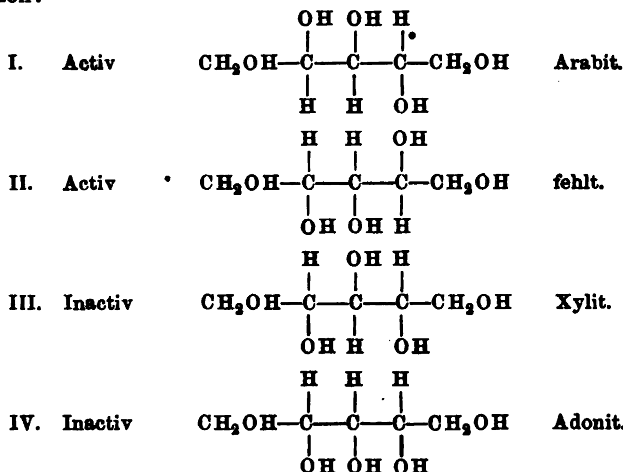
[1]) l. c. 26, 1709. — [2]) Compt. rend. 116, 723; 117, 553. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 1092.





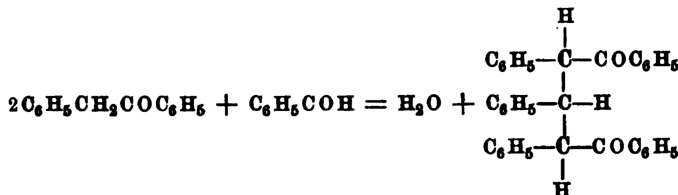
die dann durch Wasser in die Alkohole übergeführt werden.

Einen neuen Pentit, isomer mit Xylit und l-Arabit hat E. Fischer[1]) näher studirt, den E. Merk aus Adonis vernalis dargestellt und Adonit genannt hatte. Es kommt diesem Körper die Formel IV zu, während die Isomeren die folgende Configuration besitzen:



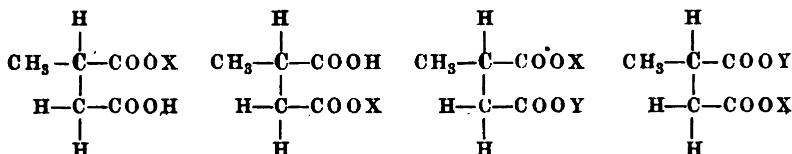
Mit dieser Formel steht die Bildung des Adonits aus Ribose im Einklang.

Auch unter den Ketonen finden sich bekanntlich Raumisomere. Neuerdings stellten E. Knövenagel und R. Weifsgerber[2]) die beiden „Benzamarone" (Fp. 218 bis 219° bezw. 179 bis 180°) aus Desoxybenzoïn und Benzaldehyd dar:



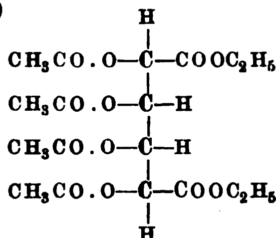
Von den Derivaten der Säuren wollen wir hier die Ester der Methylbernsteinsäure erwähnen:

[1]) Ber. d. d. chem Ges. 26, 633. — [2]) l. c., S. 436.



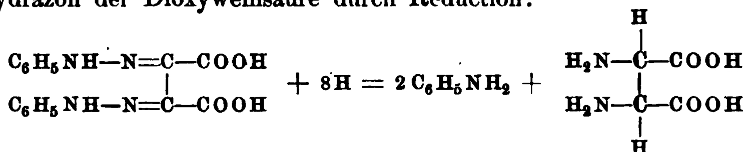
welche von J. W. Brühl[1]) und seinen Schülern in Bezug auf die Isomerieverhältnisse studirt wurden. Da die Ester wenig beständig sind, nicht krystallisiren und kein Drehungsvermögen zeigen, so konnte die vorausgesehene Analogie mit den Camphersäurederivaten noch nicht erwiesen werden.

Bei seinen Studien in der Schleimsäurereihe hat Zd. Skraup[2]) zwei geometrisch isomere Tetracetylschleimsäureäthylester (Fp. 122° bezw. 189°)



isolirt. Eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Eisessiglösung lagerte den höher schmelzenden Ester in den niedriger schmelzenden um.

J. M. Fardey und J. Tafel[3]) haben aus dem Diphenylhydrazon der Dioxyweinsäure durch Reduction:

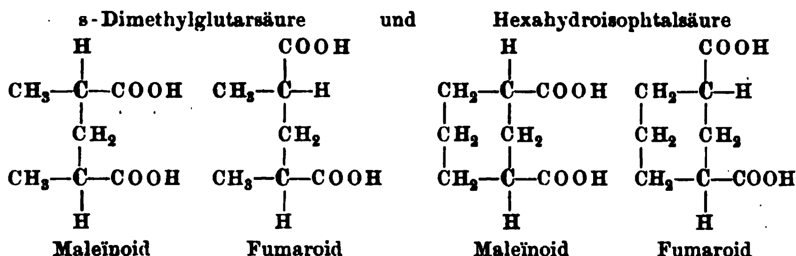


die beiden zu erwartenden inactiven Diamidobernsteinsäuren erhalten. Durch Behandlung mit salpetriger Säure wurde die eine in Traubensäure, die andere in Mesoweinsäure übergeführt und so die Configurationen der Säuren ermittelt.

Wir reihen an diese Fälle, in denen die asymmetrischen Kohlenstoffatome offenen Ketten angehören, nun solche, wo dieselben in Ringen auftreten: „Cis-trans"-Isomerie A. v. Baeyer's.

Die schon durch Perkin auf synthetischem Wege erhaltenen beiden Hexahydroisophtalsäuren sind neuerdings durch A. v. Baeyer und V. Villiger[4]) bei der Reduction der Isophtalsäure erhalten worden. Die in den Formeln der

1) Journ. f. prakt Chem. [2] 47, 274. — 2) Monatsh. f. Chemie 14, 470. — 3) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1980. — 4) Liebig's Ann. d. Chem. 276, 261.

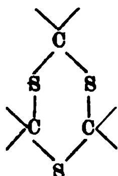


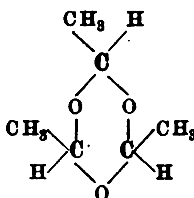
hervortretende Analogie zeigt folgende Tabelle:

s-Dimethylglutarsäure		Hexahydroisophtalsäure	
Fp. 127 — 128° schwerer löslich	Fp. 101 — 104° leichter löslich	Fp. 161 — 163° schwerer löslich	Fp. 118 — 120° leichter löslich
Beide Säuren geben mit Essigsäureanhydrid ein bei 84 — 86° schmelzendes Anhydrid, welches mit Wasser die Säure Fp. 127 — 128° liefert.		**Beide** Säuren geben mit Acetylchlorid das bei 187 — 189° schmelzende Anhydrid, das mit Wasser die bei 161 — 163° schmelzende Säure liefert.	
Die höher schmelzende Säure geht durch Erhitzen mit Salzsäure in die niedriger schmelzende über [1]).		Beide Säuren geben mit concentrirter Salzsäure erhitzt ein Gemisch beider Stereoisomeren.	

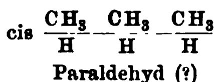
Andere an **Kohlenstoffringen** beobachtete „**Cis-trans-Isomerien**“ werden wir unten bei den **Terpenen** zu berücksichtigen haben.

Wie bei den **Trithioaldehyden** [2]) Stereoisomerien beobachtet werden, so glaubt C. **Friedel** [3])

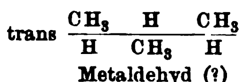




dem Paraldehyd und Metaldehyd dieselbe **Formel** zuertheilen zu müssen und leitet aus dem gezeichneten Schema für die Isomerie die zwei Fälle ab:



Paraldehyd (?)



Metaldehyd (?)

Die Isomerie der aromatischen **Thioaldehyde** ist neuerdings durch K. **Kopp** [4]) genauer verfolgt worden. Die dem obigen Schema

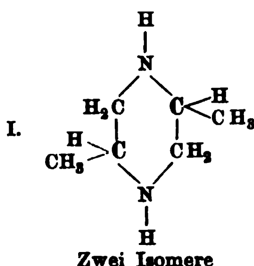
---

[1]) Vergl. zu dieser Angabe übrigens: C. A. **Bischoff**, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1080. — [2]) Vergl. Jahrb. 1891, S. 172. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **9**, 384. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. **277**, 334.

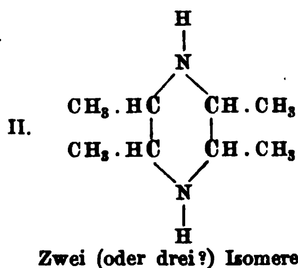
entsprechenden Cis- und Transformen konnten bei den Oxybenzaldehyden (I) nicht, wohl aber bei den Alkyloxybenzaldehyden (II) erhalten werden:

I. $(HO—C_6H_4—CSH)_3$ nur in einer II. $(C_nH_{2n+1}O—C_6H_4—CSH)_3$ in zwei Modificationen darstellbar.

Endlich sei noch auf die beim Dimethylpiperazin (I)[1]) und beim Tetramethylpiperazin (II)[2]) beobachteten Stereoisomeriefälle hingewiesen:

I. 

Zwei Isomere

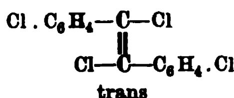
II. 

Zwei (oder drei?) Isomere

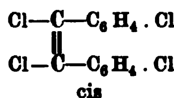
II. Typus der Aethylenbindung C=C.

Hier wären folgende wichtigere neue Repräsentanten zu erwähnen:

1) o-Dichlortolandichloride, Fp. 172° (cis) und Fp. 125 bis 126° (trans):



trans

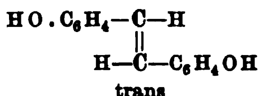


cis

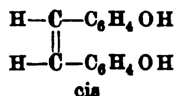
Sie enstehen nach F. Fox[3]) aus Chlorbenzotrichlorid beim Behandeln mit Kupferpulver:


$$2Cl.C_6H_4.C\vdots Cl_3 + 2Cu = Cl.C_6H_4.CCl:CCl.C_6H_4Cl + 2CuCl_2$$

2) o-Dioxystilbene:



trans



cis

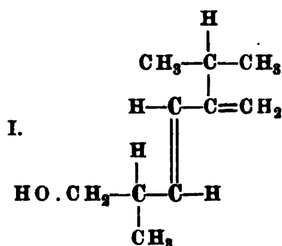
Zwei Modificationen: Fp. 95° und Fp. 197°, von denen die erstere früher von F. Tiemann und Harries[4]) durch Reduction

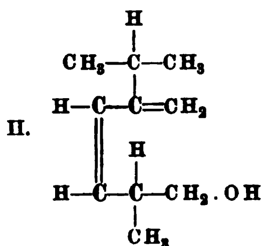
---

[1]) C. Stöhr, Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 439. — [2]) L. Wolff, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 724. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 653. — [4]) Ibid. 24, 3175, 3179.

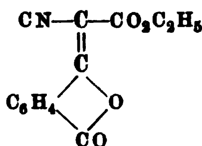
von Salicylaldehyd, neuerdings nebst der zweiten durch K. Kopp[1]) aus dem Thiosalicylaldehyd gewonnen ist.

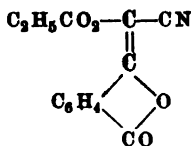
3) Licareol (I) und Licarhodol (II), Ch. Barbier[2]):



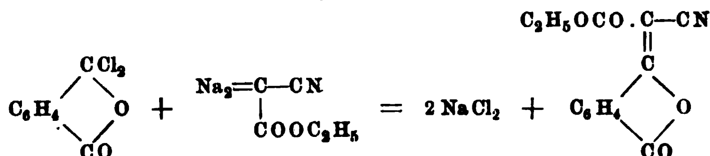


4) Phtalylcyanessigäther, Fp. 190 bis 197° und Fp. 140 bis 141°:

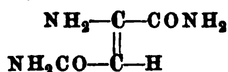


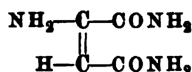


P. Th. Müller[3]) erhielt beide Modificationen durch Einwirkung von Phtalchlorid auf Natriumcyanessigäther:



5) Amidobutendiamide [Amidofumar- (I) bezw. Maleïnsäureamide (II)]:

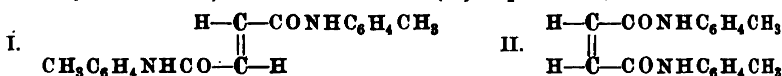




Aus Chlorfumarsäureester und alkoholischem Ammoniak entsteht nach Claus und Völker[4]) eine bei 122° schmelzende Modification, während bei Anwendung von wässerigem Ammoniak R. Thomas-Mamert[5]) das Isomere vom Fp. 190 bis 195° erhielt.

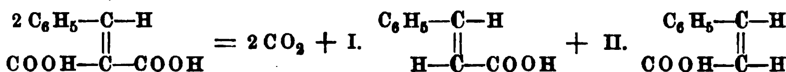
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. **277**, 352. — [2]) Compt. rend. **116**, 1200, 1461; **117**, 122. Vergl. übrigens Bouchardat l. c. **116**, 1254; Tiemann und Semmler, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2714. — [3]) Ibid. 760. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 152. — [5]) Compt. rend. **117**, 167.

6) Fumar- (I) und Maleïnsäure-(II) di-p-toluid:

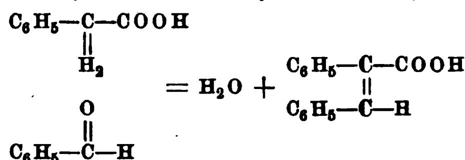


Der Körper I wurde früher von mir[1]) beim Erhitzen des Acetyläpfelsäure-p-toluidins erhalten (bei 330° unverändert), während neuerdings Giustiniani[2]) beim Erhitzen von Aepfelsäure-p-toluid die zweite Modification (Fp. 142°) erhielt. Dem genannten Forscher scheint übrigens meine Arbeit nicht bekannt gewesen zu sein, da er das Aepfelsäureditoluid als neu beschreibt und den Körper II für das Fumarsäurederivat erklärt.

Während es C. Liebermann[3]) unterdessen geglückt ist, beim Erhitzen von Benzalmalonsäure neben Zimmtsäure (I) ca. 4 Proc. Allozimmtsäure (II) zu gewinnen:



konnte R. Müller[4]) aus Benzaldehyd und Phenylessigsäure:



nur eine Phenylzimmtsäure erhalten, an welche Brom nicht angelagert werden konnte. — Bei der Einwirkung von Propylaldehyd auf Malonsäure entstehen nach A. Viefhaus[5]) bezw. Ott[6]) zwar zwei isomere Säuren, dieselben entsprechen aber nicht den Stereoformeln:



sondern sind Aethylidenpropion- (I) und Propylidenessigsäure (II):

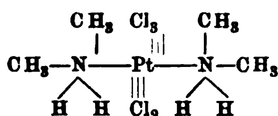


III. Derivate des asymmetrischen Stickstoffs.

Le Bel[7]) machte ausführliche Mittheilungen über den Dimorphismus des Dimethylammoniumchloroplatinats:

---

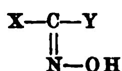
[1]) C. A. Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2045; **24**, 2004. — [2]) Gazz. chim. ital. **23** (I), 182. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1571. — [4]) l. c. **26**, 659. — [5]) l. c. **26**, 915. — [6]) l. c. **24**, 2600. — [7]) Compt. rend. **116**, 513.

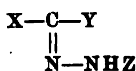


und ist mit weiteren Untersuchungen auf diesem Felde beschäftigt, so dafs wohl im nächsten Jahre Ausführlicheres an dieser Stelle wird berichtet werden können.

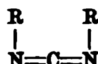
IV. Typus der Gruppe N=C.

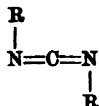
Hierher gehören vorläufig nur die Oxime und die Hydrazone



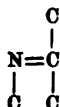


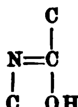
und vielleicht die Derivate des Carbodiimides [1])



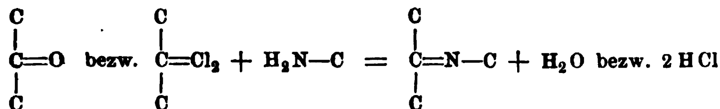


von denen neuerdings noch einige „physikalisch-isomere" Modificationen durch C. Schall [2]) bekannt geworden sind. Versuche aber, Derivate der Typen

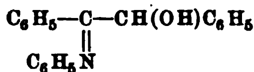


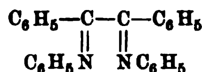


in mehreren raumisomeren Modificationen zu erhalten, scheinen bisher alle fehlgeschlagen zu sein. So konnte A. Hantzsch [3]) bei den Derivaten der Ketoimide



und ebenso B. Lachowicz [4]) bei den Benzoin- und Benzilaniliden:

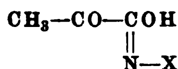




keine Isomerie nachweisen, und die Isomerenpaare, welche bei den substituirten Amiden der Brenztraubensäure [5])

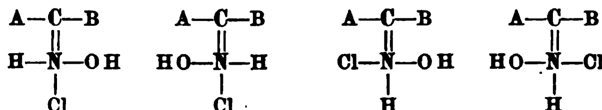
---

[1]) Vergl. Jahrb. 1892, S. 120. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 3064. — [3]) l. c., S. 926. — [4]) Monatshefte f. Chemie 14, 279. — [5]) J. U. Nef, Liebig's Ann. d. Chem. 270, 299; C. A. Bischoff und P. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1461.



aufgefunden wurden, haben sich als im Verhältniss der Polymerie stehend erwiesen.

Die Berichterstattung über die Oxime und Hydrazone können wir in diesem Jahre um so kürzer fassen, als ja diese Capitel in den Vorjahren ausführlich besprochen wurden und wesentlich Neues nicht mehr hinzugekommen ist. Es genügt, darauf hinzuweisen, dafs durch Verbesserung der Methoden manche seither nur im öligen Zustande erhaltenen Aldoxime neuerdings auch im festen Aggregatzustande dargestellt wurden, von Wyndham R. Dunstan und T. S. Dymond[1]) solche der Fettreihe (Acet-, Propionaldoxim) und von E. Bourgeois und J. Dambmann[2]) das α-Benzaldoxim, Isavaler- und Oenanthaldoxim. Ferner scheinen auch die Salze der Oxime in mehreren Modificationen aufzutreten:

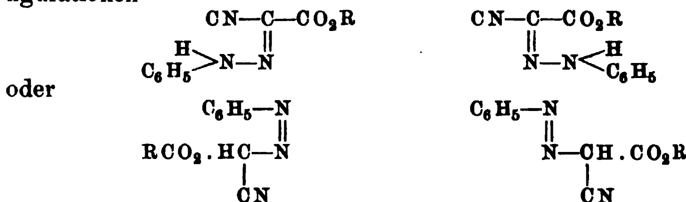


wofür wenigstens die Beobachtungen von A. Hantzsch[3]) und R. Fabinyi[4]) sprechen. Letzterer zieht zur Erklärung der von ihm constatirten Isomeriefälle eine Betrachtung heran, die der Hauptsache nach sich mit dem von mir entwickelten Begriff der „dynamischen Isomerie" deckt.

Zu den raumisomeren Hydrazonen[5]) gehören die von B. Overton[6]) dargestellten Diphenylderivate des p-Tolylphenylketons: α) Fp. 122°; β) Fp. 95 bis 96°:



und vielleicht die isomeren Benzolazocyanessigäther (Fp. 125° und Fp. 82°), für welche A. Haller und E. Brancovici[7]) die Configurationen

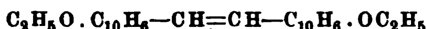


1) Chem. News 67, 190. — 2) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2857. — 3) Ibid. 930. — 4) Zeitschr. f. physikal. Chem. 12, 576. — 5) Vergl. Jahrb. 1892, S. 120. — 6) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 18. — 7) Compt. rend. 116, 718; vgl. F. Krückeberg, Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 591.

discutiren. Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, dafs A. Claus [1]) der Meinung ist, die von Overton (s. oben) dargestellten isomeren Hydrazone dürften nicht als Stütze der Stereochemie des Stickstoffs herangezogen werden, da sie chemisch keinen Unterschied zeigten. In welche Kategorie von Isomerie die rothe und die gelbe Modification des Orthochlorbenzolazophenols [2])



und die stabile gelbe (Fp. 185 bis 186°) bezw. labile farblose (Fp. 198 bis 200°) des Diäthoxynaphtostilbens [3]):

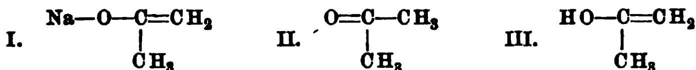


gehören, bleibt vorläufig zweifelhaft. K. Kopp [4]) hält wenigstens die Natur der Isomerie für eine andere, als die der oben beschriebenen o-Dioxystilbene, irrt übrigens, wenn er sagt, „dafs das nach der Theorie beim Stilben und bei allen Stilbenderivaten mögliche Isomerieverhältnifs bisher nicht bekannt war“ [5]).

Die feinere Art der Structurisomerie, als welche wir die **„Tautomerie“** aufzufassen haben [6]), wird mehr und mehr aufgeklärt. Es gelingt nämlich einerseits, durch das Studium zahlreicher Reactionen nachzuweisen, in welchen Fällen der sogenannte tautomere Körper in der einen und in welchen Fällen er in der anderen Form reagirt, und andererseits führt die Verbesserung der Beobachtungsmethoden auch dazu, nicht nur in den Derivaten, sondern auch an der Stammsubstanz selbst die beiden Formen zu isoliren und ihre Uebergänge zu charakterisiren. In der Mehrzahl der hierher gehörenden Verbindungen handelt es sich um die Gruppen:



Während im einfachsten Falle beim Acetaldehyd die Studien noch nicht weit vorgedrungen sind, will P. C. Freer [7]) gelegentlich einer Arbeit über die Einwirkung von Natrium auf Aceton, bezw. durch die sich zwischen Acetonnatrium und Benzoylchlorid abspielende Reaction für die erstere Verbindung die Constitution I



aufgestellt wissen, welche also der tautomeren Form (III) des Acetons

[1]) l. c., S. 267. — [2]) J. T. Hewett, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2975. — [3]) K. Elbs, Journ. f. prakt. Chem. [2] **47**, 72. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. **277**, 356. — [5]) Vergl. z. B. die Dinitrostilbene in Beilstein's Handbuch (3. Aufl.) **2**, 248. — [6]) Vergl. Jahrb. 1891, S. 190. — [7]) Liebig's Ann. d. Chem. **278**, 135.

(II) entspräche. Der Genannte hält es auch für nicht ausgeschlossen, dafs das freie Aceton selbst in der Form III existire.

Gegenüber der Annahme, dafs der Acetessigäther im freien Zustande ein Ketonsäureester (I) und nicht ein Oxycrotonsäureester (II) sei [1]):

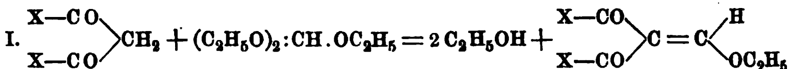


führt J. U. Nef [2]) verschiedene chemische Gründe an und berücksichtigt, indem er für die Natriumverbindung des Acetessigesters und des Oxalessigesters die Oxyformel (II) für bewiesen hält, auch die Möglichkeit des Auftretens zweier Configurationen der letzteren Form:

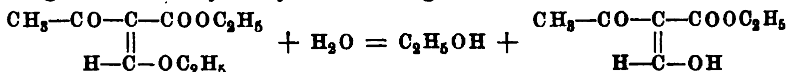


Wir haben demnach für den einen Körper bereits drei Formelnausdrücke, von denen jeder in gewissem Sinne berechtigt erscheint. Es bleibt daher nur zu wünschen übrig, dafs die drei Formen auch wirklich dargestellt werden möchten.

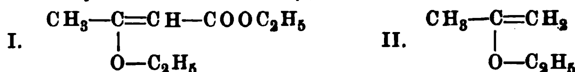
Von den Reactionen des Acetessigesters, auf die wir sonst noch unten im Capitel „Verkettungen“ zurückkommen werden, interessirt uns hier noch namentlich die Einwirkung von Orthoameisensäureäther, welche beim Acetessigester und den ihm analog reagirenden Substanzen im Sinne der Gleichung:



sich vollzieht [3]). Wasser erzeugt aus dem Aethoxymethylen-Acetessigester den Oxymethylen-Acetessigester:



Eine andersartige Umsetzung erfolgt, wenn man statt Essigsäureanhydrid, wie in dem oben geschilderten Falle I, Acetylchlorid zur Herbeiführung der Condensation verwendet. Es entsteht dann nämlich Aethoxycrotonsäureester (I):

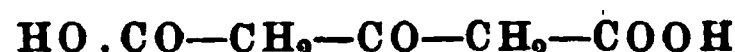


welcher zu der bekannten Aethoxycrotonsäure [4]) verseift wurde. Aus ihr konnte durch Abspaltung von Kohlensäure das Aethylderivat des tautomeren Acetons (II) erhalten werden, welches früher schon Faworsky [5]) aus Allylen dargestellt hatte.

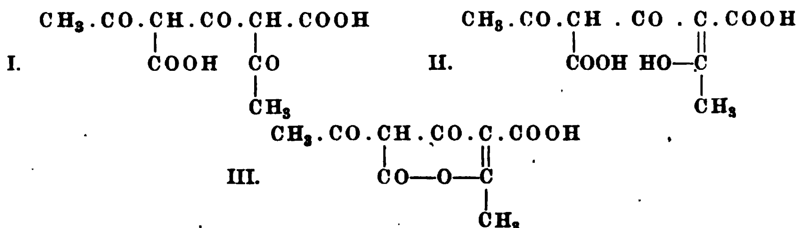
---

[1]) Vergl. Jahrb. 1892, S. 127. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 276, 250. — [3]) L. Claisen, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 725, 2730. — [4]) R. Friedrich, Liebig's Ann. d. Chem. 219, 333. — [5]) Journ. f. prakt. Chem [2] 37, 532; 44, 215.

Wie für den freien Acetessigester, so nehmen H. v. Pechmann und F. Neger, die ihre „Untersuchungen über die Spaltungsproducte der α-Oxysäuren" [1]) fortgesetzt haben, auch für die freie Acetondicarbonsäure

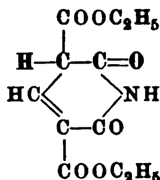


die gezeichnete Ketonformel an. Diese Säure bindet unter Kohlenstoffsynthesen zwei Acetylreste (I). Diese Verbindung führt durch das Stadium der tautomeren Umlagerung (II) unter Wasseraustritt zur Dehydracetcarbonsäure (III):

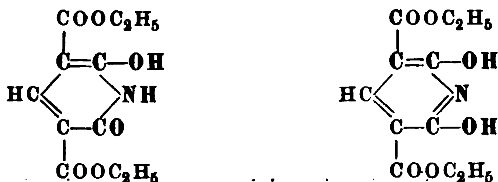


Auch hier wurde die der Form II entsprechende Verbindung nicht isolirt.

Glücklicher war in dieser Beziehung M. Guthzeit [2]), welcher den Monimidodicarboxylglutaconsäureäthylester (Fp. 179°)



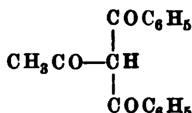
einem genauen Studium unterwarf und dabei eine zweite, bei 199° schmelzende Modification entdeckte, die zu der eben formulirten im Umlagerungsverhältniſs der Tautomerie zu stehen scheint. Die Reactionen der zweiten Modification deuten darauf hin, daſs die Constitution den beiden Möglichkeiten:



---

[1]) 6. Abhandlung: Liebig's Ann. d. Chem. 273, 186. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2804.

entspricht. Die beiden Körper unterscheiden sich namentlich dadurch, dafs nur die zweite Modification mit Eisenchlorid eine tiefrothviolette Färbung giebt. Der Uebergang der ersten Form, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf einen „Aethoxylcumalindicarbonsäureester" in der Kälte sich bildet, in die zweite vollzieht sich schon beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Ein analoges Verhalten hat L. Claisen[1]) für das Dibenzoylaceton

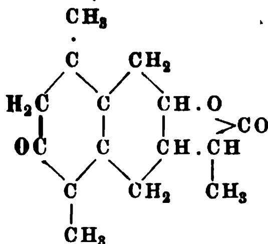


nachgewiesen und es scheint, dafs auch noch andere ähnliche Fälle existiren[2]), durch deren genaueres Studium wohl mehr Licht in dieser Frage zu erwarten sein wird.

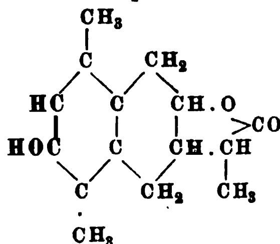
Auf die über die β-Ketonsäuren und die 1, 3-Diketone zwischen L. Claisen[3]) und J. U. Nef[4]) sich abspielende Discussion, die von beiden Seiten durch Beibringen von neuem experimentellen Material (Einwirkung von Säurechloriden) unterstützt wird, kann hier nur hingewiesen werden.

A. Andreocci[5]) glaubt die von ihm entdeckten neuen Isomeren des Santonins und der santonigen Säure ebenfalls als im Verhältnifs der Desmotropie[6]) stehend annehmen zu müssen:

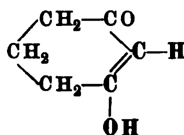
Santonin (nach Cannizzaro)

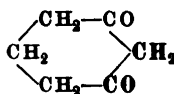


Desmotroposantonin



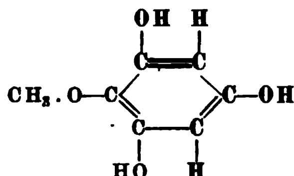
Schliefslich sei noch darauf hingewiesen, dafs nach G. Merling[7]) das Dihydroresorcin:

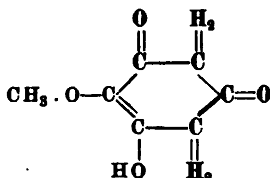




[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 277, 184. — [2]) Vgl. l. c. die Fufsnoten. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 277, 162. — [4]) l. c., S. 59. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1373. — [6]) Ueber „Tautomerie und Desmotropie" vergl. C. Laar in der oben S. 121 citirten Abhandlung. — [7]) Liebig's Ann. d. Chem. 278, 20.

in zwei, den gezeichneten Schematen entsprechenden Formen zu reagiren vermag und dafs nach G. de Laire und F. Tiemann[1]) ein analoges Verhältnifs beim Iretol, einem Abbauproducte des Iridins[2]):

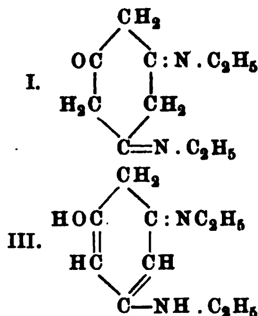


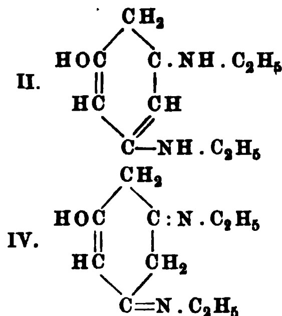


obwaltet. In beiden Fällen aber sind die Stammsubstanzen noch nicht in beiden Formen fixirt worden.

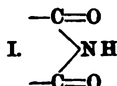
Die zuvor besprochene Gruppe von Fällen hat das Gemeinschaftliche, dafs es sich um das Wandern vom Wasserstoff handelt, dessen Platz bald am Sauerstoff, bald am Kohlenstoff zu sein scheint. Wir wollen hieran die Betrachtung jener Fälle anreihen, in welchen der Wasserstoff in seiner Beziehung zum Stickstoff[3]) in Betracht kommt.

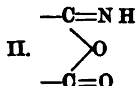
Hierher gehört das Amidoderivat des Phloroglucins, für welches J. Pollak[4]) die Form II den meisten Reactionen zu Grunde gelegt wissen will, während die feste Bindung der zwei Acetylgruppen für die Form IV zu sprechen scheint:





In gewissem Sinne gehören hierher noch die Imide bezw. Isoimide

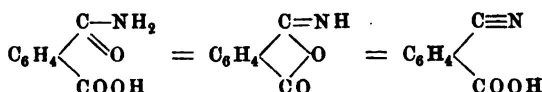




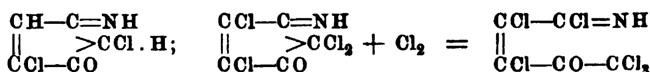
bei denen es sich allerdings schon um eine tiefer eingreifende Umlagerung handeln wird. Hoogewerff und van Dorp[5]) führen zur

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2029. — [2]) Vergl. unten bei „Glucoside". — [3]) Vergl. Jahrb. 1892, S. 129. — [4]) Monatshefte f. Chem. 14, 401. — [5]) Rec. trav. chim. Pay-Bas 12, 12.

Bekräftigung ihrer Ansicht, dafs den beobachteten Isomeren der Camphersäureimidderivate die zweite Formel zukommt, an, dafs die Molekulargewichte der beiden Formen gleich sind, und dafs der Uebergang der am Stickstoff nicht substituirten Isoimide in die Cyanderivate für die unsymmetrische Formel spreche, wie es auch bei der Phtalaminsäure beobachtet wurde:



Bei dieser Gelegenheit sei ferner angeführt, dafs Th. Zincke und O. Fuchs[1]) auch den von ihnen näher studirten Imidoderivaten der gechlorten Diketo-R-pentene die asymmetrische (Iso) Formel ertheilen:



Unter den schwefelhaltigen Körpern soll der Thioharnstoff bald nach der Form I, bald im Sinne der Formel II reagiren:



A. Claus[2]) glaubt jedoch, dafs der Nachweis der Berechtigung für eine solche Annahme fehlt, indem er, wie dies ja auch bei anderen Körpern schon geschehen ist, die Reactionen in erster Phase als Additionsvorgänge bezeichnet, und es erscheint in der That, als ob manche Additionsproducte in beiden Formen:



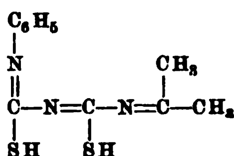
neben einander existirten.

Nach E. Fromm[3]) sollte das Phenyldithiobiuret aufser in der folgenden Form:

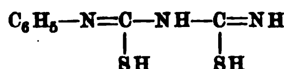


auch noch in einer oder mehreren tautomeren Formen existiren, die besonders reactionsfähig sein müssen wegen der Beweglichkeit von vier Sulfhydryl- oder Imidwasserstoffatomen. Hierfür spricht einmal die Constitution der durch Einwirkung von Aceton erhaltenen Condensationsproducte:

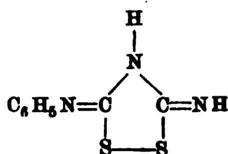
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1661. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 135. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 275, 20.



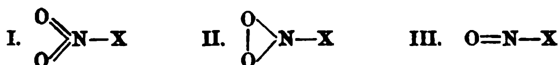
und dann der Umstand, dafs das **Phenyldithiobiuret** in seiner tautomeren Form:



ein Dimercaptan darstellt, welches in der That wie die Mercaptane leicht zu einem Disulfid oxydirt wird, welches unter dem Namen „**Thiuret**“ als Desinfectionsmittel in den Arzneischatz eingeführt werden soll:

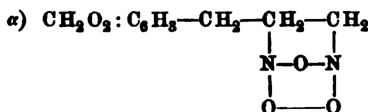


Ferner ist noch darauf hinzuweisen, dafs die im gewissen Sinne auch unter den Begriff der Tautomerie zu rechnenden Verhältnisse der Derivate der Salpetersäure und salpetrigen Säure



noch immer nicht ganz geklärt sind. A. L. **Potilitzin**[1]) begründete aus der Bildung bezw. dem Zerfall für die Nitroverbindungen der **aromatischen** Reihe die Form I, für die Nitroverbindung der **Fettreihe** die Form II und für die Nitrole und Nitrolsäure die Form III.

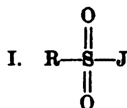
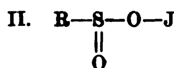
Weiter sei angeführt, dafs A. **Angeli**[2]) die beiden isolirten, als α- und β-**Nitrosite** bezeichneten Additionsproducte von salpetriger Säure an **Safrol** durch folgende Formeln charakterisirt:





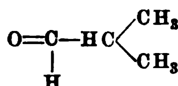
[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 75. — [2]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 2 (1), 539.

Endlich sei noch erwähnt, dafs die Tautomerie bezw. Desmotropie, welche bei den Jodderivaten der Benzolsulfosäure und ihrer Homologen im Sinne der Formeln:

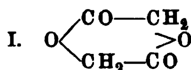
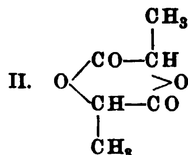



constatirt wurde, nach R. Otto, A. Rössing und J. Tröger[1]) auch bei den Naphtalinsulfosäuren beobachtet wird, insofern als deren Jodide mit Ammoniakflüssigkeit im Sinne der Formel I, mit Kalilauge dagegen so reagiren, als ob sie nach II zusammengesetzt wären.

Die Erscheinungen der **Polymerisation** sind bisher noch nicht im Zusammenhang studirt worden, so dafs die Erkenntniss der Gesetzmäfsigkeiten, welche hierbei obwalten, noch auf einer sehr niedrigen Stufe steht. Es wird dies auch erst anders werden, wenn in gewissen Gruppen vergleichende Studien angestellt werden. Bei einigen homologen Reihen ist der Anfang dazu gemacht. So zeigt ein Vergleich, dafs bei den Fettaldehyden die Polymerisirbarkeit auch bei den Homologen, selbst trotz der Einführung von Methylgruppen (Triisobutyraldehyd),



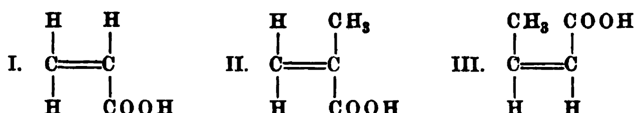
beobachtet wird[2]), während zwischen Glycolid (I) und Lactid (II) der Unterschied besteht, dafs nur das erstere sich polymerisirt[3]):

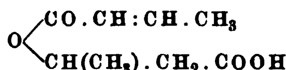
Ferner ist polymerisirbar: Acrylsäure (I) (als Methylester und als Anhydrid[4]), Methacrysäure (II), dagegen nicht: Crotonsäure (III):

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 101. — [2]) Fossek, Monatshefte f. Chem. 2, 616. — [3]) C. A. Bischoff und P. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 262; R. Anschütz, l. c., S. 560. — [4]) Moureau, Bull. soc. chim. [3] 9, 413.

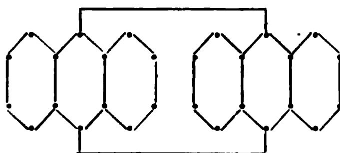


Letztere wird bei den Polymerisationsversuchen lediglich in ein öliges Condensationsproduct verwandelt, wie Thackrah[1]) nachgewiesen hat:



Im letzten Jahre wurde auch bei folgenden Verbindungen die Eigenschaft, sich zu polymerisiren, beobachtet bezw. genau studirt:

Anthracen geht in Benzollösung nur partiell in Paraanthracen über, da letzteres als schwer löslich sich an den Gefäfswandungen absetzt und den Zutritt der die Polymerisation veranlassenden Lichtstrahlen verhindert. Leicht erfolgt die Umwandlung in trockener Chloroformlösung, ferner bei Anwendung von Toluol, Xylol, Aethylbenzol, 90 procentigem Alkohol, Eisessig, Benzoësäureäthylester, Brombenzol. In Schwefelkohlenstoff und Aethylenbromid findet keine Polymerisation statt. C. E. Linebarger[2]) glaubt, dafs die Verkettung zweier Molekeln in der Weise stattfinde, dafs die Meso-Kohlenstoffatome sich zu einem viergliedrigen Ringe vereinigten:



Eine Polymerisirung tritt auch bei den Aniliden etc. der α-Ketonsäuren auf, von denen dieselbe bei den folgenden Verbindungen von mir unterdessen in Verfolgung der vorläufig mitgetheilten Resultate[3]) hat nachgewiesen werden können:

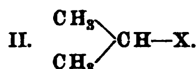
	Monomolekular	Bimolekular
$CH_3CO.CO.NHC_6H_5$	Fp. 104°	209°
$CH_3CO.CO.NHC_7H_7$—o	„ 71°	177°
$CH_3CO.CO.NHC_7H_7$—p	„ 109°	207°
$C_2H_5.CO.CONHC_7H_7$—p . . .	„ 131°	192°

Die monomolekularen Formen lösen sich leicht in wässerigem Alkali. Aus der Lösung fällen Mineralsäuren die bimeren Modificationen.

---

1) Inauguraldissertation, Leipzig 1891. — 2) American. chem. journ. 14, 597. — 3) C. A. Bischoff und P. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1462; vergl. J. Nef, Liebig's Ann. d. Chem. 270, 299.

Die **Umlagerung** der Propylgruppe in die Isopropylgruppe, wie sie z. B. von Kekulé bei Reactionen mittelst Aluminiumchlorid beobachtet wurde, findet beim Propylchlorid statt. P. Genvresse[1]) hat nun nachgewiesen, dafs bei der Behandlung des normalen Propylbromides mit Benzol oder Toluol und Aluminiumchlorid sowohl die erwarteten Normalen (I) als die Isoverbindungen neben einander entstehen:

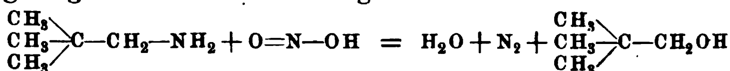



Die Verwandlung von Allyl(I)verbindungen in Propenyl(II)-verbindungen:

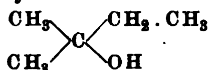



verlaufen nach der von Faworsky[2]) aufgestellten Regel, wie neuerdings A. Angeli[3]) bei den Allylderivaten der aromatischen Reihe nachgewiesen hat. Als Umlagerungsagens, welches vermuthlich zuerst eine addirende Rolle spielt, wird festes Natriumäthylat empfohlen.

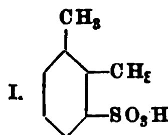
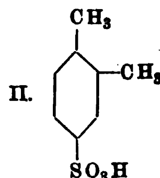
Bei dieser Reaction waltet die Tendenz vor, Methylgruppen zu erzeugen. Es giebt aber auch Reactionen, welche darauf zurückzuführen sind, dafs Methylgruppen in längere Ketten überzugehen streben. Dahin gehört z. B. die schon früher von Freund und Lentze beobachtete, neuerdings von L. Tissier[4]) bestätigte Umlagerung des nach der Gleichung



erwarteten primären Amylalkohols in den tertiären Alkohol:

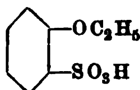


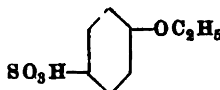
Mit den Umlagerungen, welche auf einem Wechsel der Substitutionsorte im Benzolkern beruhen, beschäftigt sich seit einiger Zeit G. T. Moody[5]). Er konnte u. a. o-Xylolsulfosäure 1, 2, 3 (I) vollständig in die Säure 1, 2, 4 (II) umlagern durch Erhitzen im trockenen Luftstrom:

[1]) Compt. rend. **116**, 1065. — [2]) Jahrb. 1891, S. 147. — [3]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 2 (1), 419: Gazz. chim. ital. **23** (2), 101. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 29, 321. — [5]) Chem. News **67**, 34.

Auch der Uebergang der o-Phenetolsulfosäure in die p-Verbindung:





ist bei 100° vollständig.

Ferner sei hier auf die Arbeiten von A. Töhl[1]) hingewiesen, welche das „Wandern von Halogenatomen im Benzolkern unter dem Einflusse von Schwefelsäure" aufklären.

Wanderungen von den seitlichen Substitutionsorten in den Kern finden bekanntlich bei Hydroxy- und bei Amidokörpern statt. So geht ja phenolkohlensaures Natrium in salicylsaures Natrium:

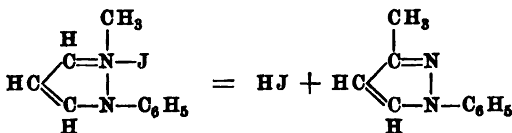

$$Na—O.CO.O.C_6H_5 \text{ in } NaO.CO.C_6H_4.OH$$

über. Die analoge Umlagerung kann aber bei der Verbindung:


$$NaO.SO.O.C_6H_5 = Na.SO_2.O.C_6H_5$$

nicht erreicht werden, sondern es entsteht das eben formulirte Natriumsalz des unsymmetrischen schwefligsauren Phenylesters[2]).

Unter den basischen Körpern sind es die secundären und tertiären Aniline, von denen A. W. v. Hofmann, und die Pyridine, von denen Ladenburg[3]) nachgewiesen hatte, dafs die zunächst in den Ammoniumsalzen an den Stickstoff gebundenen Alkoholradicale bei höherer Temperatur in den Kern wandern, indem der Stickstoff aus dem fünfwerthigen in das dreiwerthige Bindungsverhältnifs übergeht. L. Balbiano und G. Marchetti[4]) verfolgten die analoge Reaction beim Pyrazol und constatirten, dafs das Jodmethylat des 1-Phenylpyrazols:



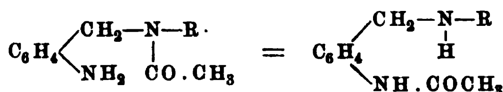
sich in 1-Phenyl-4-methylpyrazol verwandelt.

Bemerkenswerth erscheint auch die Wanderung einer Acetylgruppe von einem Stickstoff zu einem anderen, wie sie O. Widman[5]) schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne Nebenreaction

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1099 ff. — [2]) C. Scholl, Journ. f. prakt. Chem. [2] 48, 241. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 247, 2. — [4]) Real. Accad. dei Lincei 2 (1), 114. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 343.

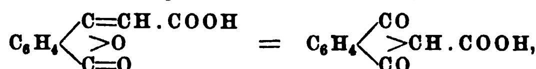
unter dem Einflufs sowohl von starker als auch von äufserst verdünnter Chlorwasserstoffsäure an Verbindungen des Typus:



beobachtet hat.

In den seither besprochenen Umlagerungsfällen handelte es sich stets um das Wandern, bezw. die Verschiebung von Wasserstoffatomen. Die einfachsten Fälle dieser Art haben wir schon oben im Capitel über „Isomerie" erwähnt, es sei hier der Vollständigkeit wegen indefs nochmals darauf hingewiesen, dafs im letzten Jahre durch A. Fittig[1]) sowohl bei einbasischen als bei zweibasischen Säuren Verlegungen der Doppelbindung in grofser Anzahl beobachtet worden sind, welche durch Natronlauge[2]) hervorgerufen wurden.

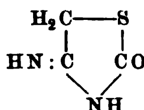
Bemerkenswerth erscheint ferner die Umlagerung der Phtalidderivate in Abkömmlinge des α-γ-Diketohydrindens:



wie sie von S. Gabriel, A. Neumann und F. Nathanson[3]) nachgewiesen wurde. Als Agens dient das Natriummethylat.

Bei den schwefelstickstoffhaltigen Körpern erscheinen folgende Fälle von Interesse:

Sulfocyanacetamid, $SCN - CH_2 - CO - NH_2$, geht durch Einwirkung von Schwefelsäure in das isomere μ-Keto-α-imidothiazolidin über[4]):



Den asymmetrischen Dibenzylthioharnstoff hat G. Mazzara[5]) in seinem Verhältnifs zum Dibenzylaminrhodanat:

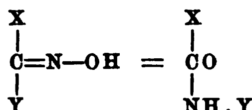


studirt und gefunden, dafs die Reaction, durch welche der Harnstoff aus dem Rhodanat entsteht, bei derselben Temperatur (140°) umkehrbar ist.

---

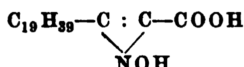
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 40, 2079, 2082. — [2]) Vergl. Jahrbuch 1892, S. 114. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 951, 2576. — [4]) A. Miolati, Gazz. chim. ital. 23 (1), 90. — [5]) Gazz. chim. ital. 23 (1), 37.

Als letzte Gruppe von Umlagerungen sei hier die Verwandlung von **Oximen** in die isomeren **Säureamide**:

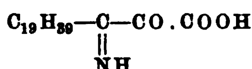


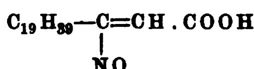
angeführt, die uns ja in den letzten Jahren mehrfach beschäftigt hat [1]).

Zur Ergänzung der früheren Besprechungen sei mitgetheilt, dafs im abgelaufenen Berichtsjahre A. **Holt** und J. **Baruch** [2]) bei der Umlagerung des **Monoxybrassidinsäureoxims**:



mittelst concentrirter Schwefelsäure ein Product erhielten, für welches sie die Formeln:



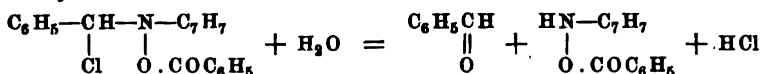


discutiren.

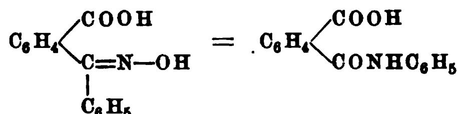
E. **Beckmann** [3]) hat seine Studien über die Umlagerung des sogenannten **Stickstoffbenzaldoxims**:



fortgesetzt und beweist, dafs diese Reactionen z. Th. auf Additionen bezw. Substitutionen zurückzuführen sind, so bei der Reaction mit Benzoylchlorid:



„**Beckmann'sche** Umlagerung" hat ferner T. H. **Thorpe** [4]) bei der Umsetzung von **o-Benzoylbenzoësäure** mit **Hydroxylamin** beobachtet:

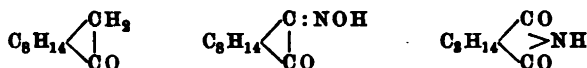


und A. **Angeli** [5]) zur Verwandlung des **Camphers** mittelst des

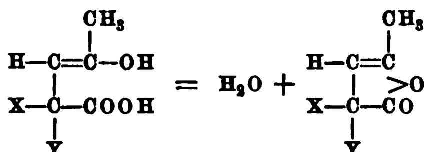
---

[1]) Vergl. Jahrbuch 1891, S. 161; 1892, S. 122. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 838. — [3]) l. c., S. 2272, 2621; Liebig's Ann. d. Chem. 274 (1), 37. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1261. — [5]) Real. Accad. dei Lincei [5] 1, 441.

Nitrosylderivates ohne Anwendung von Oxydationsmitteln in das Camphersäureimid verwerthet:



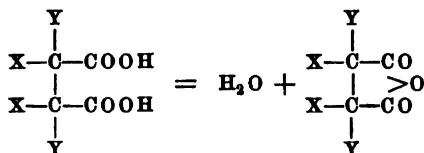
Die **Abspaltung** von Wasser wurde genauer studirt bei der Lävulinsäure und ihren Homologen [1]). Die Zersetzung im Sinne der Gleichung:



zeigt in Bezug auf zeitlichen und quantitativen Verlauf, dafs die Einführung von Alkylgruppen den geschilderten Procefs begünstigt, was von mir im Sinne der „dynamischen Hypothese" behauptet [2]), von A. Michaël [3]) bestritten worden war. So waren in Lactone übergegangen z. B. nach 45 Minuten ($t = 275^0$):

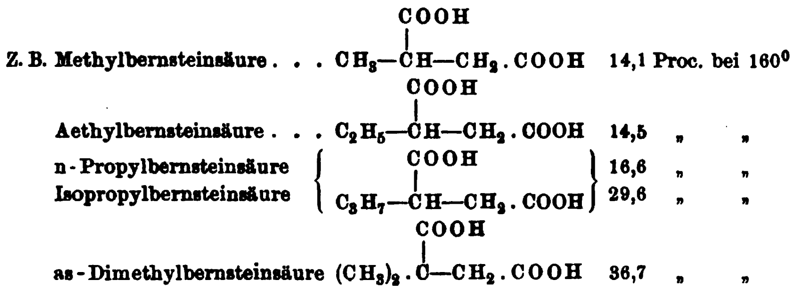
Lävulinsäure:	$CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$	21,54 Proc.
α-Methyllävulinsäure:	$CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).COOH$	33,99 „
α-Dimethyllävulinsäure:	$CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)(CH_3).COOH$	35,62 „
α-Aethyllävulinsäure:	$CH_3.CO.CH_2.CH(C_2H_5).COOH$	47,95 „

Derselbe Einflufs äufsert sich bei der Anhydrirung der Bernsteinsäuren [4]):

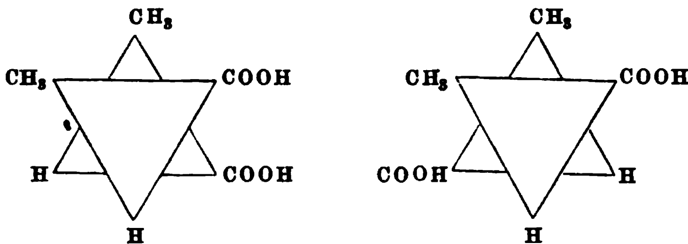


---

1) C. A. Bischoff und P. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1452. — 2) l. c. 23, 621. — 3) Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 416. — 4) Edv. Hjelt, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1927.



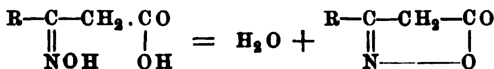
Die geometrisch isomeren, symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren verhielten sich[1]) genau so, wie die ihnen früher zugesprochenen Configurationen erwarten liefsen, z. B. bei 200°:



Anti-Säure: 70 Proc. nach 10 Min. „ 90 „ „ 20 „ Para-Säure: 16 Proc. nach 10 Min. „ 88 „ „ 20 „

Dadurch sind auch die hiergegen erhobenen Einwände Michaël's[2]) hinfällig geworden.

Auch bei der Bildung der isomeren Anhydride aus Ketoximsäuren:



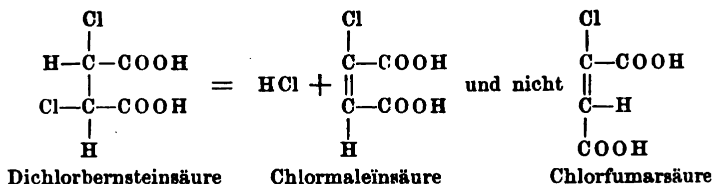
bezw. der Umkehr des Processes üben die Alkoholradicale nach den Untersuchungen von A. Hantzch und A. Miolati[3]) einen ähnlichen Einflufs.

Die Abspaltung der Halogenwasserstoffsäuren ist im Vorjahre mit Rücksicht auf die Versuche von A. Michaël, welche vielfach zu Resultaten führten, die den Consequenzen der stereochemischen Hypothesen widersprachen, ausführlich besprochen worden. Hier sei daher angeführt, dafs Michaël's[4]) Bemerkung:

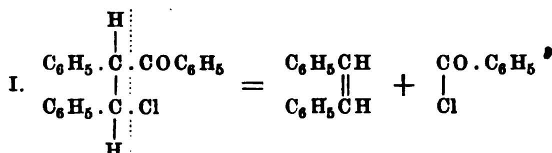
„Die Entstehung von Chlorfumarsäure aus α-β-Dichlorbern-

[1]) C. A. Bischoff und P. Walden, l. c., S. 1460. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 422. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1689; Zeitschr. f. physikal. Chem. 2, 737. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 399.

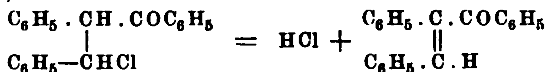
steinsäure widerspricht wieder einer „geometrischen" Erklärung von Wislicenus ...", durch St. J. van der Riet[1]) als hinfällig bewiesen wird, da der Genannte fand, dafs sich in der That, wenn die Mitwirkung umlagernder Agentien ausgeschlossen wird, die erwartete Chlormaleïnsäure bildet:



Beim Salzsäureadditionsproducte des Benzylidendesoxybenzoins (I), welches aus Desoxybenzoin, Benzaldehyd und Chlorwasserstoff entsteht, spaltet sich statt Chlorwasserstoff beim Destilliren Benzoylchlorid ab und es entsteht Stilben:

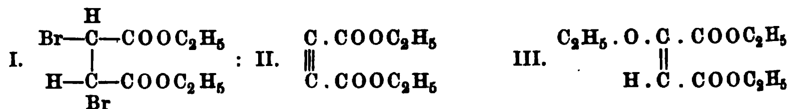


Bei der Einwirkung von Alkali aber verläuft der Procefs folgendermafsen[2]).



Die Abspaltung von Bromwasserstoff erscheint in folgenden Fällen bemerkenswerth:

G. Pum[3]) wies nach, dafs Dibrombernsteinsäure (I) bei Anwendung von einer Molekel Natriumäthylat nur HBr abspaltet, bei Einwirkung von zwei Molekeln neben wenig Acetylendicarbonsäureester (II) hauptsächlich Aethoxymaleïnsäureester (III) liefert, ein Resultat, welches anders ist, als das von A. Michaël und Maisch[4]) früher erhaltene:

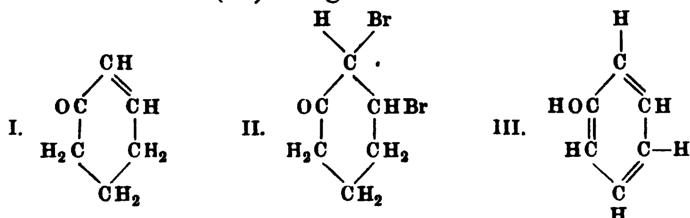


Nach E. Knoevenagel[5]) addiren die aus Acetessigester

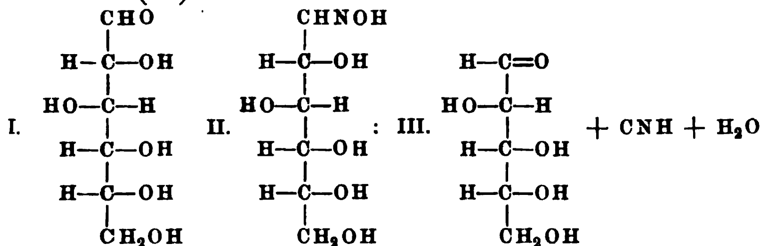
---

[1]) Inauguraldissertation, Halle 1893. — [2]) A. Klages und E. Knoevenagel, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 447. — [3]) Monatshefte f. Chem. 14, 491. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 233. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1951.

und Aldehyden entstehenden Körper (I) Brom (II) und verlieren bei längerem Stehen oder beim Erwärmen Bromwasserstoff, indem sie in Phenole (III) übergehen:

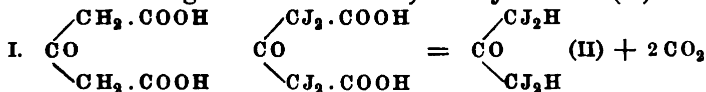


Die Abspaltung von Cyanwasserstoff aus den Oximen der Zuckerarten benutzte A. Wohl[1]) zu einem interessanten Abbau des Traubenzuckers und gelangte so von der Glucose (I) zur Arabinose (III):



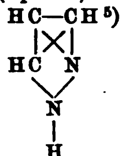
Die Abspaltung von Kohlensäure sei durch folgende Beispiele des letzten Jahres illustrirt:

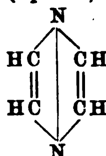
Acetondicarbonsäure (I) liefert bei der Jodirung mittelst Jodsäure nach A. Angeli und E. Levi[2]) Tetrajodaceton (II):



Aus Pyrazolincarbonsäure[3]) und Pyrazintetracarbonsäure[4]) wurden unter Abspaltung der Carboxylgruppen die freien Basen dargestellt:

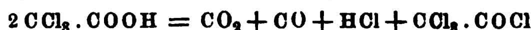
Pyrazol (Fp. 70°, Sdp. 185°) Pyrazin (Fp. 55°, Sdp. 115°)





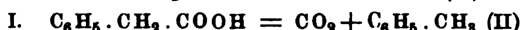
[1]) l. c., S. 730. — [2]) Gazz. chim. ital. 23 (2), 97. — [3]) E. Buchner, Liebig's Ann. d. Chem. 273, 214. — [4]) L. Wolff, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 721. — [5]) Wegen dieser Formulirung s. Buchner, l. c., S. 219.

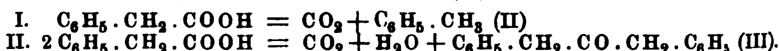
Tiefergehend ist die Spaltung, welche Trichloressigsäure nach C. Engler und M. Stendl[1]) zeigt:



$$2\,CCl_3.COOH = CO_2 + CO + HCl + CCl_3.COCl$$

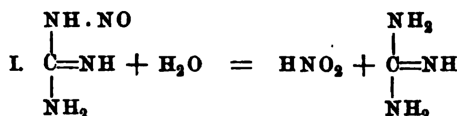
und der Zerfall verschiedener Säuren und Ester bei höherer Temperatur, den C. Engler und E. Löw[2]) studirten, um weitere Aufklärung über die Bildung des Petroleums aus thierischen Stoffen zu gewinnen. So liefert z. B. Phenylessigsäure (I) bei 340 bis 370° und 10 Atmosphären Druck: Toluol (II) und Dibenzylketon (III):

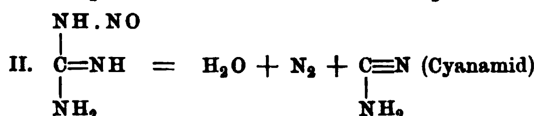




$$\text{I.}\quad C_6H_5.CH_2.COOH = CO_2 + C_6H_5.CH_3\ \text{(II)}$$
$$\text{II.}\quad 2\,C_6H_5.CH_2.COOH = CO_2 + H_2O + C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5\ \text{(III)}.$$

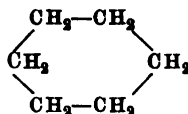
Schliefslich sei noch der interessanten Spaltungen des Nitrosoguanidins gedacht, welches nach J. Thiele[3]) mit Mineralsäuren salpetrige Säure (I), mit Wasser dagegen die in der Gleichung II formulirten Producte liefert:





Zu den Körpern, die sich an organische Substanzen zu addiren vermögen und dabei die Rolle des Krystallwassers zu spielen scheinen, z. B. Benzol, Chloroform, ist neuerdings auch das Thiophen gekommen, welches nach C. Liebermann[4]) mit Triphenylmethan und Dibrom-β-dinaphtoxyd krystallinische Verbindungen einzugehen vermag.

Die Addition von Wasserstoff an Benzol mufs zum Hexahydroproduct, dem Cyklohexan:



führen. Während N. Kischner[5]) die Reduction bis zu diesem Körper und weiter bis zum Hexan mittelst Jodwasserstoff im Rohr

---

[1]) l. c., S. 1443. — [2]) l. c., S. 1436. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 273, 133. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 853. — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 24, 450.

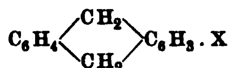
durchführte, erhielt A. v. Baeyer[1]), der bezweifelt, dafs Kischner reines Cyklohexan in Händen hatte, diesen Körper aus Chinit[2]), indem er zugleich Dihydro- und Tetrahydrobenzol isolirte. Die hydrirten Producte entsprachen als Muttersubstanzen folgenden Körpern der Terpenreihe:

Dihydrobenzol . . .	Terpen	Chinit	Terpin
Tetrahydrobenzol . .	Menthen	Tetrahydrophenol . .	Terpineol
Hexahydrobenzol . .	Hexahydrocymol	Hexahydrophenol . .	Menthol
Ketohexamithylen	Menthon		

Weitere Anlagerungen von Wasserstoff an den Benzolring erzielten bei der

p-Toluylsäure = Tetrahydrosäure A. Einhorn und R. Willstätter[3])
Isophtalsäure = zwei Hexahydrosäuren (s. o. S. 132) A. v. Baeyer und V. Villiger[4]).

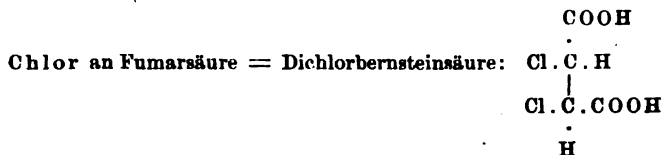
Als Stütze der „centrischen Hypothese" führen E. Bamberger und F. Hoffmann[5]) den Umstand an, dafs unter denselben Bedingungen, unter denen Naphtalin, Naphtol und Naphtylamin vier Wasserstoffatome aufnahmen, Anthracen, Anthrol und Anthramin, deren nur zwei addiren. In den letzteren Fällen entsteht der Complex:



Als Gegenstück zu dieser Addition von Wasserstoff kann die Addition von Sauerstoff gelten, welche A. Fernau[6]) beobachtete, als er Isochinolin mit Kalium erhitzte, wobei Isocarbostyril entstand:

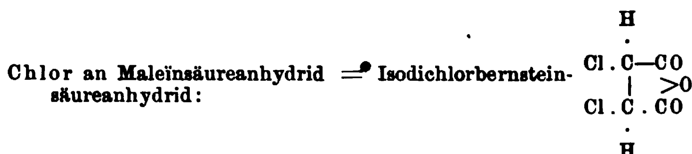


Additionen der halogenen Elemente sind durchgeführt worden von St. J. van der Riet[7]):



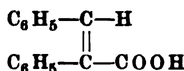
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 278, 88. — [2]) Siehe Jahrbuch 1892, S. 116, 217. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2009, 2914. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 276, 255. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 3068. Ueber die vermeintliche „Hexahydrosalicylsäure" (= Pimelinsäure) vergl. l. c. 27, 331. — [6]) Monatshefte f. Chem. 14, 59. — [7]) Inauguraldissertation, Halle 1893; vergl. die im Vorjahre beschriebenen Versuche von Michaël, Jahrbuch 1892, S. 143.

Chlor an Maleïnsäureanhydrid = Isodichlorbernsteinsäureanhydrid:



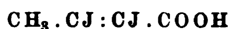
Brom an Methylbrenzschleimsäure, die nach H. B. Hill und W. L. Jennings [1]) nur unter 0° ein Additionsproduct: Tetrabromid, $C_6H_6Br_4O_3$, liefert.

Bemerkenswerth ist, dafs nach R. Müller [2]) an die α-Phenylzimmtsäure:



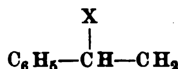
Brom überhaupt nicht angelagert werden kann (s. o. S. 136), während der Methylester die Addition zuläfst.

Jod hat P. Bruck [3]) an die Tetrolsäure addirt, wobei Dijodcrotonsäure



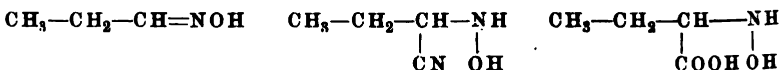
entstand.

Chlor- und Bromwasserstoff lagern sich an Styrol so an, dafs ausschliefslich die α-Producte



entstehen, was nach J. Schramm [4]) als eine weitere Bestätigung von Markownikoff's Regel anzusehen ist, nach welcher das Halogen den am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoff aufsucht.

Die im Vorjahre [5]) erwähnte Addition von Cyanwasserstoff an Oxime führte zu Nitriten, aus welchen neuerdings W. v. Miller und J. Plöchl [6]) die Amidoxylsäuren (s. o. S. 119) dargestellt haben:



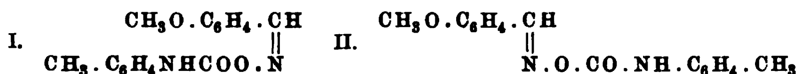
Ueber die Addition von Isocyanaten an Aldoxime:



liegen neuere Beobachtungen von H. Goldschmidt und W. H. van Rietschoten [7]) vor, von denen erwähnt werden soll, dafs beim p-Anisantialdoximphenylcyanat (I) ein Uebergang in die isomere Synform (II) constatirt wurde, so dafs also die beim fünf-

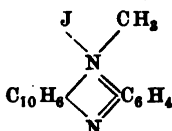
[1]) Americ. chem. Journ. 15, 159. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 659. — [3]) l. c., S. 843. — [4]) l. c., S. 1709. — [5]) Jahrbuch 1892, S. 148. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 325. — [7]) l. c., S. 2087.

gliedrigen Ringsysteme erwiesene Configurationsänderung auch in der Benzolreihe möglich erscheint:

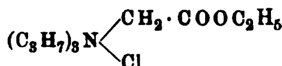


Die Addition I. der Jodalkyle [1]), II. des Chloressigesters [2]) und III. der Säurechloride [3]) an stickstoffhaltige Verbindungen führte bei den Azinen zu Ammoniumverbindungen, z. B.:

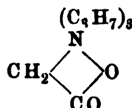
I. Methylnaphtophenazoniumjodid:



II. Beim Tripropylamin zu:

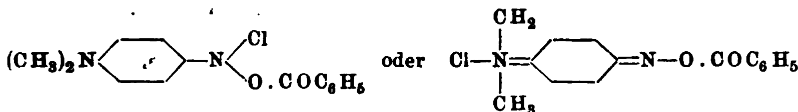


aus welchem Körper das „Aethanoyltripropyltaïn“:

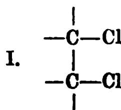
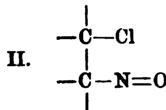


dargestellt wurde.

III. Beim Nitrosodimethylanilin zu einem Producte:



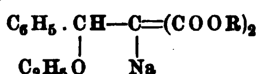
Die Addition von Nitrosylchlorid, die eine so wichtige Rolle bei der Aufklärung der Terpenkörper spielt, haben W. A. Tilden und J. J. Judborough [4]) bei einigen Gliedern der Olefinreihe durchgeführt und gefunden, dafs Aethylen nur Dichlorid (I), Propylen und Butylen ein Gemisch von Dichlorid und Nitrosochlorid (II), Trimethyläthylen und Phenyläthylen nur Nitrosochlorid lieferten:

I.  II. 

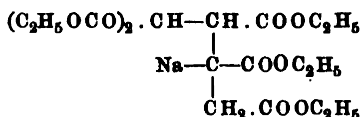
---

[1]) O. Fischer und E. Frank, l. c., S. 179. — [2]) F. Chancel, Bull. soc. chim. [3] 9, 238. — [3]) P. Ehrlich und G. Cohn, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1756. — [4]) Chem. News 67, 108.

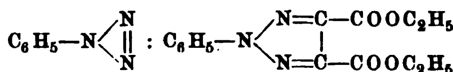
Während C. Liebermann[1]) an ungesättigte Malonsäureester Natriumäthylat addirte, z B.:



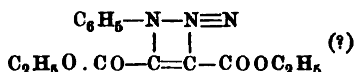
hat andererseits K. Auwers[2]) Natriummalonsäureester an ungesättigte Ester mehrbasischer Säuren addirt[3]) und so neuerdings den Akonitsäureester in die folgende Verbindung übergeführt:



Die Addition des Diazobenzolimides (I) an Acetylendicarbonsäureäther führt nach A. Michaël[4]) zu Ringen:

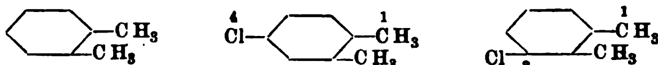


oder

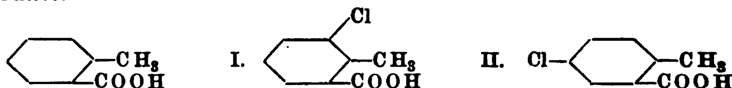


Die **Substitution** von Wasserstoff durch die halogenen Elemente bietet immer wieder erneutes theoretisches Interesse, da die hierbei obwaltenden Gesetzmäfsigkeiten noch durchaus nicht ganz aufgeklärt sind. Jeder Beitrag zur Lösung dieser Frage mufs daher willkommen geheifsen werden.

A. Claus und R. Bayer[5]) wiesen nach, dafs beim Chloriren von o-Xylol mit 60 bis 65 Proc. Ausbeute ein Monochlorproduct ensteht, welches aus 4-Chlor- (2 Theile) und 3-Chlorxylol (1 Theil) besteht:



Die o-Toluylsäure liefert das benachbarte Derivat (I) in untergeordneter Menge, die a-m-Chlor-o-toluylsäure (II) als Hauptproduct:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1876. — [2]) l. c., S. 364. — [3]) Siehe Jahrbuch 1892, S. 150. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 48, 94. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 274, 304.

Die im Vorjahre[1]) ausführlich besprochenen Substitutionen in der aliphatischen Reihe sind von A. D. Herzfelder[2]) ergänzt worden. Er fand, dafs vom Eintritt des dritten Halogenatoms an sich Chlor und Brom gänzlich verschieden verhalten und formulirt unter Bestätigung der von V. Meyer und F. Müller erhaltenen Resultate[2]) das Substitutionsgesetz folgendermaassen:

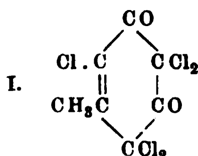
„Wird in ein Monohalogenid ein zweites Halogenatom eingeführt, so tritt dasselbe immer an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem bereits halogenirten benachbart ist.“ Bei weitergehender Substitution gilt dies auch für Brom, das dritte Chloratom aber tritt häufig an ein bereits mit Chlor verbundenes Kohlenstoffatom. — Bromide, welche an jedes Kohlenstoffatom bereits ein Brom gebunden halten, lassen sich glatt nicht weiter bromiren, Chloride nehmen noch weiteres Chlor auf.

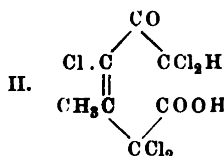
Die Halogenirung von Hydroxykörpern sei durch folgende Beobachtungen illustrirt:

Unter den Chlorirungsproducten des Alkohols fanden M. Altschul und V. Meyer[3]):

Chloroform	Dichloressigester	Trichloräthylalkohol	Dichloräthylalkohol[4])
$CHCl_3$	$Cl_2CH.COOC_2H_5$	$Cl_3.C.CH_2OH$	$Cl_2CH.CH_2OH$

Die Studien Th. Zincke's und seiner Schüler[5]) erstreckten sich im abgelaufenen Jahre auf die Chlorirung des Orcins[6]) und die Untersuchung der aus den Ketochloriden des Resorcins und Orcins entstehenden Säuren. Im ersteren Falle entsteht Pentachlororcin (I) welches zu Dichloracetyltrichlormethylcrotonsäure (II) gespalten werden kann:

I. 

II. 

W. Vaubel[7]) hat nascirendes Brom auf Phenole, Amidoderivate einwirken lassen und zieht den Schlufs: Die Gruppen OH und NH_2 begünstigen den Eintritt von Brom in die Ortho- und Parastellung. Stehen zwei derartige Gruppen in Metastellung zu einander, so wirken sie vereint zu Gunsten der Bromaufnahme in diese Stellungen; sie verhindern sie aber, wenn sie sich in Ortho- oder Parastellung zu einander befinden. Sie wirken also schützend auf die zu ihnen in Metastellung befindlichen Kohlenstoffatome.

---

1) Jahrbuch 1892, S. 151. — 2) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1257, 2432. — 3) l. c., S. 2756. — 4) Nicht mit Sicherheit nachgewiesen. — 5) Vergl. Jahrbuch 1892, S. 153. — 6) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 311, 513. — 7) Journ. f. prakt. Chem. [2] 48, 75, 315.

Sowohl diese, als die bei dem Acetanilid und den Monoalkylanilinen beobachteten Substitutionserscheinungen findet W. Vaubel als im Einklang mit der von ihm aufgestellten sterischen Form des Benzols bezw. des Stickstoffs [1]).

Die Bromirung der Methylbrenzschleimsäure [2]) verläuft nach H. B. Hill und W. L. Jennings im Wesentlichen so, dafs bei gewöhnlicher Temperatur Brom ein Wasserstoffatom des Furfuranringes, bei höherer Temperatur solche der Methylgruppe ersetzt Es herrscht hier also Analogie mit den Benzolderivaten.

Die erschöpfende Chlorirung der Chlorfumarsäure hat O. Büchner [3]) bis zur Trichlorbrenztraubensäure gebracht:



Trijodessigsäure erhielt A. Angeli [4]) bei der Jodirung der Malonsäure mittelst Jodsäure:

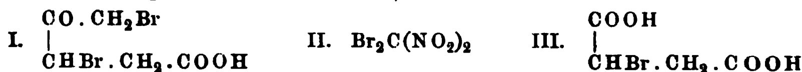


Von den Ketonsäuren sei hier erwähnt, dafs die Einführung von Halogenen in den Acetessigester nach A. Hantzsch und G. Epprecht [5]) nunmehr dahin aufgeklärt ist, dafs Chlor unter allen Umständen zuerst in dem Methylen substituirt, Brom bei Anwendung von freiem Acetessigester zuerst in das Methyl eintritt:



Dagegen verhält sich Brom nicht nur gegenüber sämmtlichen Kupferverbindungen, sondern auch gegenüber den beiden freien Monobromestern wie das Chlor, indem es in das Methylen eintritt.

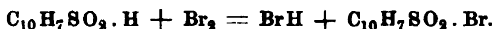
Für die Dibromlävulinsäure (I) hat L. Wolf [6]) durch die Oxydation zu Dibromdinitromethan (II) und Monobrombernsteinsäure (III) die folgende Constitution (I) erwiesen:



Die Sulfinsäuren verhalten sich nach R. Otto, A. Rössing und J. Tröger [7]) gegen Brom und Jod so, dafs Bromide bezw. Jodide der Sulfonsäuren entstehen:

---

[1]) Vergl. C. A. Bischoff, Handbuch der Stereochemie, S. 136. — [2]) S. o. S. 158. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 821. — [4]) l. c., S. 595. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 278, 61. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2216. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 94.

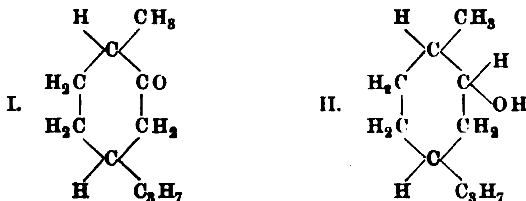


$$C_{10}H_7SO_2.H + Br_2 = BrH + C_{10}H_7SO_2.Br.$$

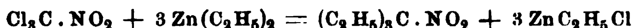
An diese Fälle, in welchen Halogene für Wasserstoff eintreten, wollen wir die Betrachtung jener Reactionen anschliessen, bei welchen die Halogene wieder ausgetauscht werden. Hier sei der Ersatz von Chlor durch Wasserstoff mittelst Jodwasserstoff erwähnt, den P. W. Abenius [1]) bei den gechlorten Diacipiperazinen erreichte:



Die Ersetzung von Jod in cyklischen Gebilden durch Wasserstoff nimmt A. v. Baeyer [2]) neuerdings in der Weise vor, daſs eine äuſserst vorsichtig eingeleitete Einwirkung von Zinkstaub auf die Eisessiglösung der Jodide in der Kälte veranlaſst wird. So gelang es bei Carvolkörpern durch Anlagern von Jodwasserstoff und darauf folgenden Ersatz des Jods durch Wasserstoff, zu den gesättigteren Derivaten Tetrahydrocarvol (I) und aus diesem mittelst Natrium zum Tetrahydrocarveol (II) zu kommen:



Ferner erscheint bemerkenswerth der Austausch von Chlor gegen Alkylgruppen, welchen J. Bewad [3]) nach der Gleichung:

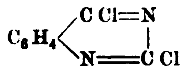


$$Cl_3C.NO_2 + 3\,Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_3C.NO_2 + 3\,ZnC_2H_5Cl$$

zur Synthese von Mononitroparaffinen benutzte.

Die Ersetzung der Bromatome im Mono- und Dibromanthracen durch die Phenylgruppe mittelst der Aluminiumchloridreaction gelingt nach C. E. Limberger [4]) nicht. Es entwickelt sich zwar Bromwasserstoff, aber es entstand in beiden Fällen nur Anthracen.

Die beiden Chloratome des Dichlorchinazolins können nach A. Kitz [5]):



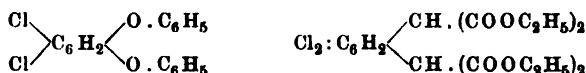
mittelst Kaliumsulfhydrat durch die SH-Gruppe oder durch Schwefel ersetzt werden.

---

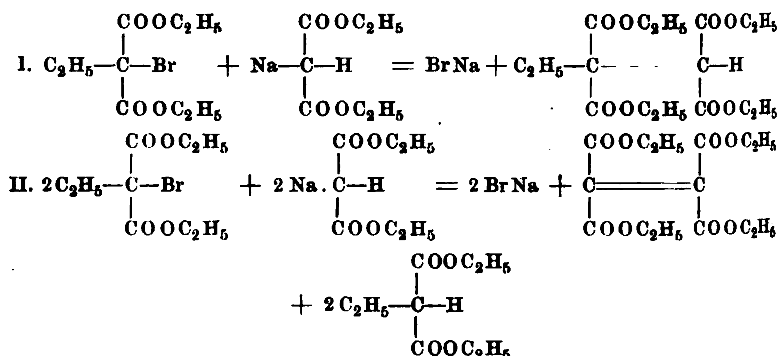
[1]) l. c., S. 183. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 821. — [3]) Ibid. **26**, 129.
[4]) Americ. chem. Journ. **14**, 602. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **47**, 303.

Von den Umsetzungen der Natrium-Kohlenstoffverbindungen erscheinen die folgenden bemerkenswerth:

Dichlordiphenoxychinon (I) liefert mit zwei Molekeln Natriummalonsäureester unter Verdrängung der Phenoxylgruppen den Dichlorchinondimalonester (II), welcher ein intensiv blaues Natriumderivat besitzt [1]):

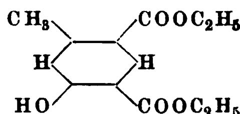


Gebromte Alkylmalonsäureester reagiren nach S. Ruhemann [2]) mit Natriummalonsäureester abnormal, indem nicht der Procefs I, sondern Umsetzung im Sinne der Gleichung II eintritt:



Der nach Gleichung I zu erwartende Körper ist übrigens schon früher [3]) auf anderem Wege erhalten worden, was S. Ruhemann übersehen zu haben scheint.

Vom Acetessigester sei erwähnt, dafs nach H. Meister [4]) der bei der Einwirkung von Chloroform auf Natracetessigester entstehende m-Oxyuvitinsäurediäthylester:

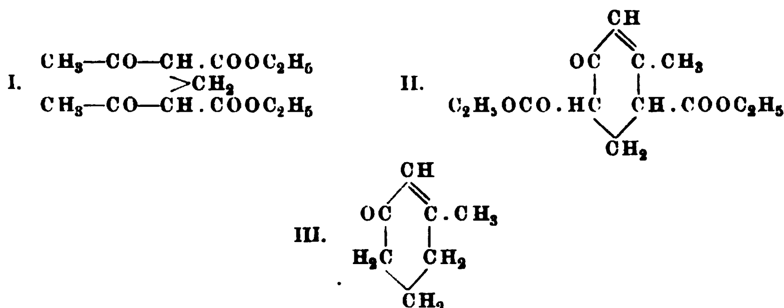


den Oppenheim und Pfaff nicht isoliren konnten, ganz beständig ist und aus dem Reactionsgemisch durch Destillation im Vacuum isolirt werden kann.

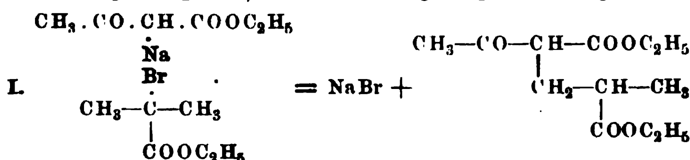
---

[1]) H. S. Grindley und C. L. Jackson, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 397. — [2]) l. c., S. 2356. — [3]) C. A. Bischoff und C. Rach, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2785. — [4]) l. c. 26, 354.

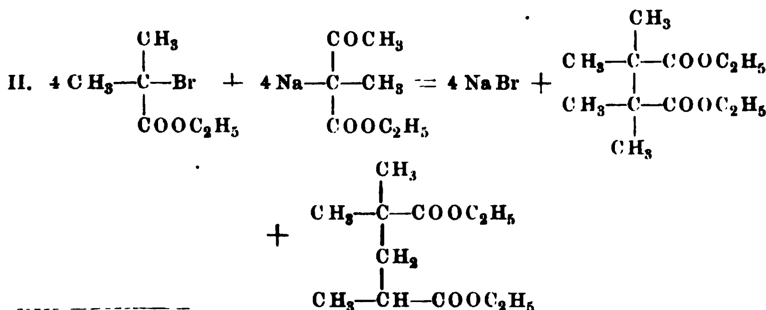
Aus **Natracetessigester** und **Methylenjodid** entstehen nach C. Th. L. **Hagemann** [1]) durch weitere freiwillige Zersetzung bezw. Abbau statt des Diacetglutarsäureesters (I) Ringgebilde (II) (III):



Ganz abnorm, aber entsprechend den Erwartungen, welche ich auf Grund der „dynamischen Hypothese" gehegt hatte, verläuft die Umsetzung von α-**Bromisobuttersäureester** mit **Natracetessigester** (I) und **Natriummethylacetessigester** (II). Im ersteren Falle findet Substitution nicht in der α-, sondern der β-Stelle und zwar überhaupt in procentisch äufserst geringem Betrage statt:



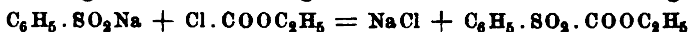
Im zweiten Falle tritt überhaupt **keine Substitution** ein, sondern der gebromte Ester reagirt wie mit **Silber** [3]) zu **Tetramethylbernsteinsäure-** und **Trimethylglutarsäureester**:



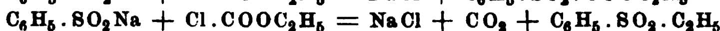
[1]) l. c., S. 876. — [2]) C. A. **Bischoff** und P. **Walden**, l. c. **26**, 1453. — [3]) Vergl. **Hell** und **Wittekind**, l. c. **7**, 320; **Auwers** und V. **Meyer**, l. c. **22**, 2013; **23**, 297.

Das Schicksal des Methylacetessigesters konnte nicht aufgeklärt werden.

Die Herausnahme von Halogenatomen mittelst Alkalimetallverbindungen hat noch zu folgender interessanter Substitution geführt:



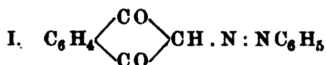
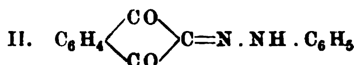
$$C_6H_5.SO_2Na + Cl.COOC_2H_5 = NaCl + C_6H_5.SO_2.COOC_2H_5$$



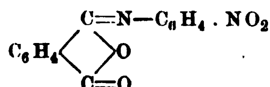
$$C_6H_5.SO_2Na + Cl.COOC_2H_5 = NaCl + CO_2 + C_6H_5.SO_2.C_2H_5$$

Die letztere Reaction — Bildung von Benzolsulfinsäureäther — ist die vorherrschende [1]).

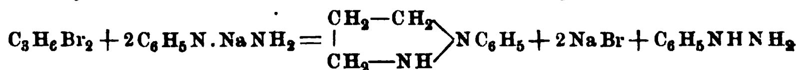
Diazobenzolchlorid haben A. Haller und E. Brancovici mit Natriumcyanessigester [2]) und W. Wislicenus und F. Reitzenstein [3]) mit Natriumdiketohydrinden umgesetzt. Im letzten Falle entsteht nicht das Benzolazodiketohydrinden (I), sondern Triketohydrinden-β-Hydrazon (II):

I.  II. 

Auch die am Stickstoff gebundenen Alkalimetallatome lassen sich substituiren, wie z. B. das Phtalimidkalium mittelst Nitrobenzylchlorid [4]):

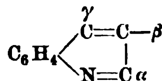


In dieselbe Classe gehören die zahlreichen Umsetzungen, welche A. Michaëlis und seine Schüler mittelst Natriumphenylhydrazin erzielten [5]). Im letzten Jahre wurde die Umsetzung mit Trimethylenbromid, die im Sinne der Gleichung:



abläuft, näher studirt und das Phenylpyrazolidin charakterisirt.

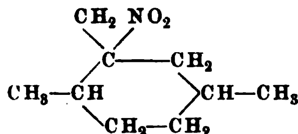
Der Ersatz der Chloratome im Chinolin durch basische Reste geht nach J. Ephraim [6]) nur in der α- und γ-Stelle, nicht aber in der β-Stelle vor sich:



Substitutionen von Wasserstoff durch die Nitrogruppe hat M. Konowaloff [7]) bei den Grenzkohlenwasserstoffen und den Naph-

[1]) R. Otto und A. Rössing, Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 152; Ber. d. d. chem. Ges. 26, 308. — [2]) Compt. rend. 116, 714; s. o. S. 138. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 277, 363. — [4]) C. Beck, Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 397. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 252, 266; 254, 115; 274, 316. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2227. — [7]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 389, 472.

tenen vorgenommen und dabei u. A. die Verbindungen $C_6H_{13}NO_2$: Nitrohexan, sowie Nitroheptan, Nitrooctan, ferner ein tertiäres Nitrononomaphten:



erhalten.

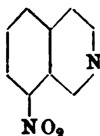
Die Nitrirung des Diacetylbrenzcatechins[1]) lieferte nach R. Nietzky und F. Moll[1]) ein Dinitroproduct:



welches in Nitranilsäure übergeführt wurde.

Unter den Nitroderivaten des Phenolphtaleïns[2]) erscheint das Tetranitroproduct erwähnenswerth, dessen Natriumsalz als goldener Farbstoff, „Aurotin", in den Handel kommt.

Das Isochinolin liefert ein Nitroproduct, welchem A. Claus und V. Hoffmann[3]) die Constitution



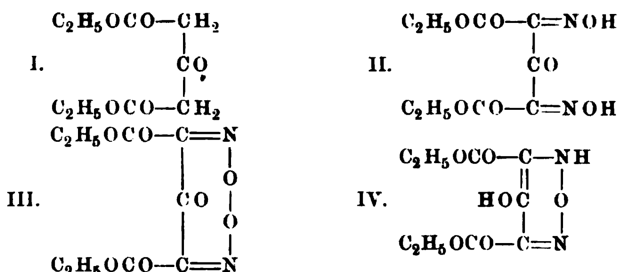
zuerkennen. Daneben entsteht ein Dinitrokörper.

Hier sei noch hingewiesen auf die interessanten Nitrirungsversuche von R. Pictet[4]). Derselbe studirte den Verlauf einer gröfseren Zahl von Reactionen bei möglichst niedriger Temperatur, die er mittelst flüssigen Stickoxyduls erreicht. Dafs hierbei namentlich das quantitative Verhältnifs, in welchem isomere Nitroproducte der aromatischen Reihe entstehen, sich ändert, erhellt u. A. aus dem Beispiel der Nitrotoluole: Die Nitrogruppe tritt hier bekanntlich in Para- und in Orthostellung; bei — 55° entsteht 5,5 mal so viel Paraderivat als bei 0°.

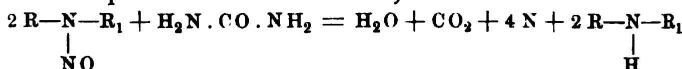
Bei dem Versuch, den Acetondicarbonsäureester (I) zu nitrosiren (N_2O_3 in HNO_3 fum.), entstand statt des Dioxims (II) das Superoxyd (III), welches bei der Reduction in ein Azoxazinderivat (IV) überging[5]):

---

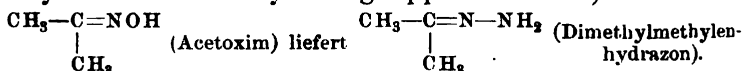
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2182. — [2]) J. A. Hall, Chem. News 67, 93. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 252. — [4]) Compt. rend. 116, 815. — [5]) P. Henry und H. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 997.



Der Ersatz der Nitrosogruppe in den Nitrosaminen durch Wasserstoff kann auch durch Anwendung von Harnstoff bei höherer Temperatur erreicht werden [1]):

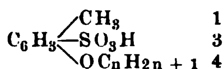


Die Isonitrosogruppe wird bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat durch die Hydrazogruppe substituirt [2]):

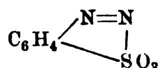


Die zahlreichen Substitutionsvorgänge, welche bei den Diazoverbindungen beobachtet werden, erscheinen durch folgende neue Beobachtungen vervollständigt.

Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff und Alkyloxyl findet statt bei der p-Diazo-m-toluolsulfosäure [3]):



p-Diazobenzolsulfosäure [4]):



liefert bei 450 mm Minderdruck mit Methylalkohol Benzolsulfosäure bei 30 Atmosphären Ueberdruck: Methoxybenzolsulfosäure.

Ersatz der Diazogruppe durch Chlor und Brom (Sandmeyer'sche Reaction: $CuCl_2$, Kupferspäne, HCl) führte C. Gräbe [5]) aus Anthranilsäure zu o-Chlor- und o-Brombenzoësäuren:

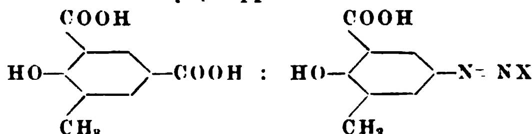


Ersatz der Diazogruppe durch Phenyl mittelst Benzol etc. und Aluminiumchlorid [6]) wurde erreicht beim Benzol, Naphtalin, Thiophen. Daneben entstehen Chlorproducte.

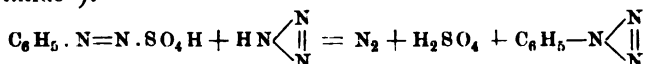
---

[1]) J. Tafel u. J. Vogel, l. c. 26, 335. — [2]) R. v. Rothenburg, l. c. 26, 2060. — [3]) W. V. Metclaf, Americ. chem. Journ. 15, 301. — [4]) W. B. Shaber, l. c., p. 379. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 276, 54. — [6]) R. Möhlau und R. Berger, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1994.

Diazobenzolchlorid und α-Oxyuvitinsäure liefern unter Eliminirung einer Carboxylgruppe: v-Benzolazo-o-kresotinsäure [1]):

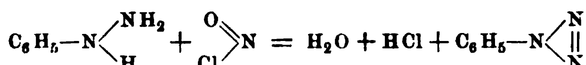


Stickstoffwasserstoffsäure erzeugt mit Diazoverbindungen Diazoimide [2]):



Auch mittelst Hydrazin läfst sich derselbe Körper neben Ammoniak erhalten.

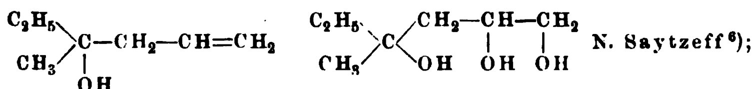
Das gleiche Diazoimid stellten W. A. Tilden und J. H. Miller [3]) nach folgender Gleichung dar:



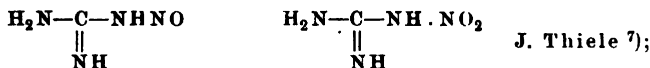
Die bei den Entschwefelungen der Thioharnstoffe durch alkalische Bleilösungen obwaltenden Gesetzmäfsigkeiten hat A. E. Dixon [4]) studirt. Danach werden alle monosubstituirten Thioharnstoffe entschwefelt, die disubstituirten nur, wenn eine oder zwei aromatische Gruppen in ihnen enthalten sind.

Schliefslich sei noch auf die Substituirbarkeit der Sulfogruppe in den Naphtalinkörpern hingewiesen, die von P. Friedländer und Ph. Lucht [5]) untersucht worden ist.

Unter den **Oxydationsmitteln** ist am meisten das Kaliumpermanganat verwendet worden. Mit seiner Hülfe wurde z. B. unter anderen Allylmethyläthylcarbinol in das betr. Glycerin übergeführt:



ferner Nitrosoguanidin in Nitroguanidin:

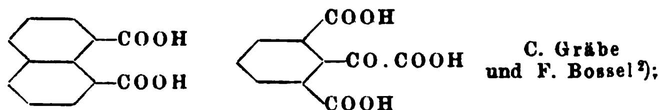


[1]) A. Blank, l. c., S. 602. — [2]) E. Nölting und O. Michel, l. c., S. 86, 88. — [3]) Chem. News 67, 35. — [4]) Ibid. 67, 82. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 3029. — [6]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 24, 468. — [7]) Liebig's Ann. d. Chem. 273, 139.

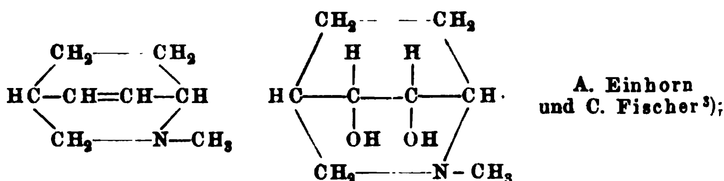
Anilin in Nitrobenzol:



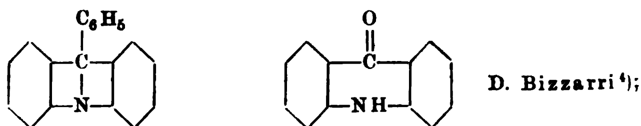
Naphtalsäure in Phenylglyoxyldicarbonsäure:



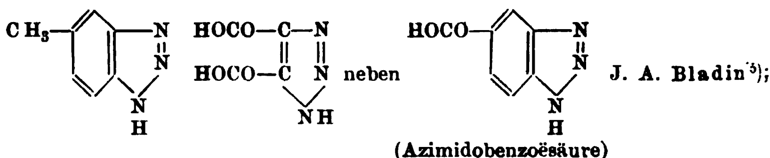
Tropidin in Dihydroxytropidin:



m-Phenylcarbazocridin in Carbazocridon:

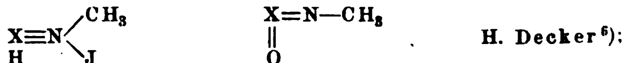


Azimidotoluol in 1, 2, 3-Triazol-4, 5-dicarbonsäure:



Das Ferricyankalium oxydirt:

Jodalkylate des Pyridins und ähnliche Basen wie Chinolin zu Pyridonen:



Diazobenzol zu Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Diphenyl, Azobenzol,
$C_6H_5N{=}NX$ C_6H_5NO $C_6H_5NO_2$ $C_6H_5 . C_6H_5$ $C_6H_5N:NC_6H_5$

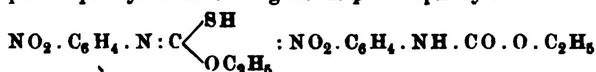
Phenylisonitril u. Diazobenzolsäure (Hauptproduct) E. Bamberger
$C_6H_5N:C$ $C_6H_5NH . NO_2$ oder $C_6H_5N:NO.OH$ u. L. Storch[7]);

---

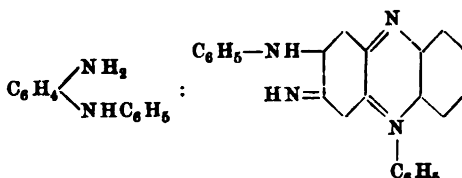
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 496. — [2]) l. c., S. 1797. — [3]) l. c., S. 2008. — [4]) Gazz. chim. ital. 23 (1), 1. — [5]) Chem. News 67, 107; Ber. d. d. chem. Ges. 26, 545, 2736. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 28. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 471, 482.

Sulfurethane manchmal unter Entschwefelung, z. B. (P. Jacobson und J. Klein[1]):

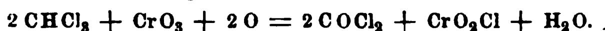
p-Nitrophenylsulfurethan geht in p-Nitrophenylurethan über



Eisenchlorid oxydirt Orthodiamine nicht unter Austritt von Stickstoff zu eigenthümlichen Azoniumbasen, wie F. Kehrmann und J. Messinger[2]) geglaubt haben, sondern zu Phenazinen (O. Fischer und O. Heiler[3]):



Die Oxydation mittelst Chromsäure liefert aus Chloroform bekanntlich Phosgen. H. Erdmann[4]) hat den Procefs im Sinne folgender Gleichung aufgeklärt:



$$2\,CHCl_3 + CrO_3 + 2\,O = 2\,COCl_2 + CrO_2Cl + H_2O.$$

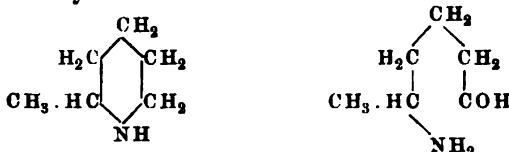
Aus Acenaphten entsteht nach C. Graebe und E. Gfellen[5]) Acenaphtochinon:



Bleioxyd in mäfsiger Glühhitze mit den Dämpfen von Orthoamidodiphenylmethan in Berührung gebracht, liefert Acridin (O. Fischer und H. Schütte[6]):



Wie Wasserstoffsuperoxyd aus Pyridin Amidovaleraldehyd erzeugt, so führt es das α-Pipecolin nach R. Wolffenstein[7]) in Amidocapronaldehyd über:

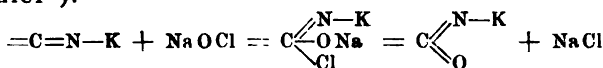


[1]) l. c., S. 2363. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 565. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 381. — [4]) l. c., S. 1998. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 276, 1. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 3086. — [7]) l. c., S. 2991.

Das neuerdings billig gewordene Natriumsuperoxyd haben O. Fischer und J. Trost [1]) zur Oxydation von Aminbasen verwendet.

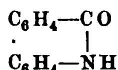
Anilin liefert Nitrobenzol und in essigsaurer Lösung Azobenzol; Amidophenol giebt Nitrophenol, analog verhalten sich die drei Diamidobenzole. Das o-p-Toluylendiamin gestattet beiden Amidogruppen sich der Reihe nach durch die Nitrogruppen zu ersetzen.

Die unterchlorige Säure (Natriumsalz) erzeugt nach A. Reyschler [2]):

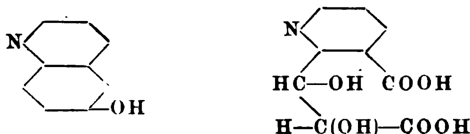


aus Cyankalium Kaliumisocyanat, dessen Menge 90 Proc. der theoretischen Ausbeute an Harnstoff liefert.

Mittelst Chlorkalklösung gelang es, was auf anderen Wegen seither nicht erreicht wurde, A. Pictet und E. Patry [3]), das Phenanthridin in das Phenanthridon von Gräbe und Wardon zu verwandeln:



Die Oxydation des p-Oxychinolins mit demselben Agens liefert nach O. Rosenheim und J. Tafel [4]) eine Pyridyl-α-glycerin-β-carbonsäure:



was für die Erforschung der Strychninspaltungsproducte von Bedeutung ist.

Es erübrigt noch, der Salpetersäure zu gedenken, die indefs nicht immer lediglich oxydirend wirkt. So liefert z. B.:

Aceton u. a. ein Oel, für welches R. Behrend und J. Schmitz [5]) die Formeln

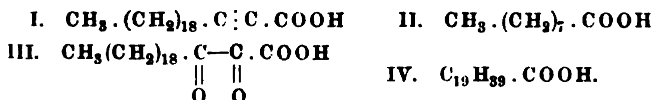


discutiren.

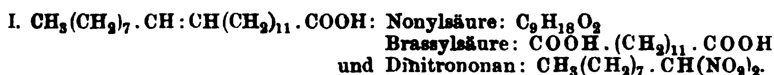
Paraldehyd neben Ameisensäure, Essigsäure, Formaldehyd: Glyoxal.

Behenolsäure (I) geht nach O. v. Grofsmann [6]) in 25 Proc. Pelargonsäure (II), 3 Proc. Behenoxylsäure (III) [6]) und 33,3 Proc. Arachinsäure (IV) über:

[1]) l. c., S. 3084. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 427. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1962. — [4]) l. c., S. 1501. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 277, 316. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 639; vergl. J. Baruch, l. c., S. 1867.

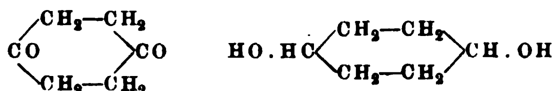


Erucasäure (I) liefert nach M. Fileti und G. Ponzio[1]) neben Arachinsäure:

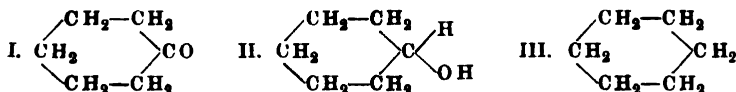


Die in dem folgenden Capitel beschriebenen **Reductionen** bilden eine Ergänzung zu den bereits oben (S. 156 f.) besprochenen einfachen Additionen von Wasserstoff an Kohlenstoff.

Die Reduction der Carbonylgruppe CO zu CHOH ist verschiedentlich durchgeführt worden. So hat A. v. Baeyer[2]) genauere Mittheilungen gemacht über die Umwandlung des Diketohexamethylens in Chinit[3]):



und des Ketohexamethylens (I) zum Oxymethylen (II):



Das Jodderivat dieses letzteren Körpers liefert bei der Reduction mit Eisessig und Zinkstaub das Hexamethylen (III) (vgl. auch oben [S. 163] Tetrahydrocarveol).

Die Ueberführung des Xanthons in das Hydrol gelang R. Meyer und E. Saul[4]) mittelst Zinkstaub und Natronlauge:

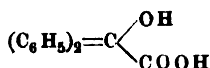


Mittelst Jodwasserstoff und Phosphor reducirte G. Pulvermacher[5]) die Phenyl-α-oxycrotonsäure zu γ-Phenylbuttersäure:

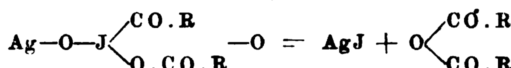


und J. Klingemann[6]) die Benzilsäure zu Diphenylessigsäure:

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **48**, 72, 323. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. **288**, 92. — [3]) Vergl. Jahrbuch 1892, S. 116, 217. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1276. — [5]) l. c., S. 462. — [6]) Liebig's Ann. d. Chem. **275**, 83.

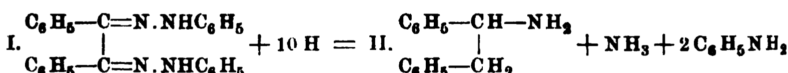



Den gelben Phosphor benutzte A. Simonini[1], um aus den Producten, welche bei der Einwirkung von Jod auf Silbersalze von Fettsäuren entstehen, Säureanhydride darzustellen:



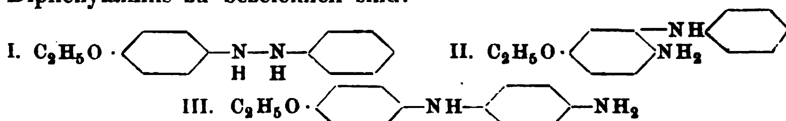
An stickstoffhaltigen Körpern sind folgende Reductionen beobachtet worden:

Nach A. Purgotti[2] besitzt das Reductionsproduct des Benzilhydrazons (I) die folgende Constitution (II):

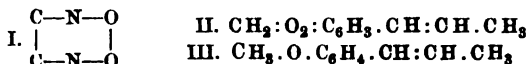


Die Reduction wurde in Essigätherlösung mit Zinkpulver und Essigsäure ausgeführt.

P. Jacobson[3] hat seine Studien über die Reduction von Azoverbindungen fortgesetzt. Aus Benzolazophenetol entstehen mit Zinn und Salzsäure als Umlagerungsproducte des p-Aethoxyhydrazobenzols (I) die folgenden Basen, die als Abkömmlinge des Diphenylamins zu bezeichnen sind:

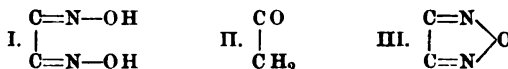


A. Angeli[4] einerseits und G. Boeris[5] andererseits haben die Reductionen der Hyperoxyde (I)[4]:



durchgeführt, Ersterer beim Isosafrol (II), Letzterer beim Anethol (III).

Mit Essigsäure und Zinkpulver entsteht das Diisonitrosoproduct (I) und ein Keton (II):



---

[1]) Monatshefte f. Chem. 14, 81. — [2]) Gazz. chim. ital. 23 (2), 225. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 688, 699; s. auch unter Theer- und Farbenchemie, Azofarbstoffe. — [4]) Gazz. chim. ital. 22 (2), 445; Reale Accad. dei Lincei [5] 2 (1), 38. — [5]) Gazz. chim. ital. 23 (2), 165.

Mit Zinn und Salzsäure oder mit Schwefelphosphor entstehen Furazanderivate (III).

Bei den Nitrokörpern, zu welchen wir nun gelangen, interessirt in erster Linie die Reduction auf elektrolytischem Wege.

C. Häufsermann[1]) erhielt aus Nitrobenzol (I) (25 g), Natronhydrat (40 g), Wasser (50 ccm) und Alkohol (350 ccm): 60 Proc. Hydrazobenzol (II):



Aus o-Nitrotoluol: wenig Hydrazotoluol. In saurer Lösung liefert Nitrobenzol (25 g, 30 g H_2SO_4, 100 ccm H_2O, 300 ccm C_2H_6O): Benzidinsulfat (III). Versuche, Anilin zu erhalten, hatten kein günstiges Resultat. Dagegen liefert m-Nitrobenzolsulfosäure in guter Ausbeute Metanilsäure:



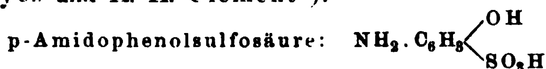
H. Elbs[2]) erhielt bei Anwesenheit von Kalilauge unter Anwendung einer Bleiplatte oder Quecksilberschicht als Kathode aus Nitrobenzol etc. Azoxy- und Azoderivate in wechselnder Menge:



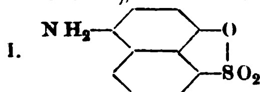
aus o-Nitrophenol: Amidophenol, $NH_2C_6H_4OH$.

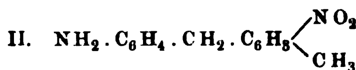
Ferner gelang ihm die Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin in saurer Lösung bei Anwendung einer Zink-Kathode.

L. Gattermann und C. Koppert[3]) erhielten aus Nitrobenzol bei Gegenwart der dreifachen Menge von concentrirter Schwefelsäure: p-Amidophenol, $NH_2 . C_6H_4 . OH$. Dabei war so viel Wasser zugesetzt worden, dafs eben eine schwache Trübung eintrat. Läfst man das Wasser ganz weg, so bildet sich nach A. A. Noyes und A. A. Clement[4]):



Wie Nitrobenzol das Amidophenol liefert, so tritt ferner bei der Reduction von o-Nitrotoluol, Dinitrotoluol, Nitroanilin, Nitrotoluidin, Nitrobenzoësäure, Nitrotoluylsäure, bei den Nitrophtalsäuren gleichzeitig Oxydation eines Wasserstoffatoms zur Hydroxylgruppe ein. Aus der α_1-α_2-Nitronaphtalinsulfosäure entsteht ein „Amidosulton" (I):





[1]) Chem.-Ztg. 17, 129, 209; s. auch unter Theer- und Farbenchemie, Zwischenproducte. — [2]) l. c., S. 209. — [3]) l. c., S. 210; Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1852, 2810. — [4]) l. c., S. 990.

Aus p-Nitrotoluol scheint Nitroamido-o-benzyltoluol (II) zu entstehen.

Für die Umwandlung des Nitrobenzols in Benzidin

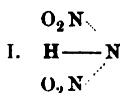


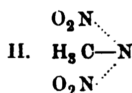


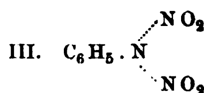
sind Vorschriften von H. Teichmann [1]) (Natronlauge und Zinkstaub) und von E. Erdmann [1]) gegeben worden.

Die Reduction von Dinitrokörpern [2]) in alkalischer Lösung führte E. Lellmann und J. Haas [3]) zu folgender Betrachtung:

Der Verlauf der Reduction bei den o-Dinitrodiphenylbasen in alkalischer Lösung ist ein dreifach verschiedener, je nachdem mit dem Stickstoff ein Wasserstoffatom (I), ein fetter (II) oder ein aromatischer Rest (III) verbunden ist:



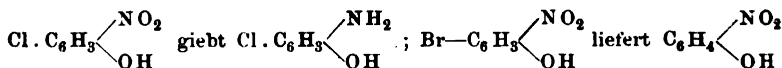




Die gezeichneten Schemata, in welchen die Phenylenreste durch punktirte Linien markirt sind, stellen Configurationen dar, welche den Verlauf des Processes erklären. Bei III. können sich intramolekulare Azoverbindungen bilden: die Nitrogruppen sind durch die abstofsende Wirkung der Phenylgruppe einander genähert. Bei II. ist das grofse Volumen der Alkylgruppen ein mechanisches Hindernifs nicht nur für die genügend grofse Annäherung der Stickstoffatome von zwei verschiedenen Molekeln an einander, sondern auch für die intramolekulare Bildung der Azogruppen. In I. stellt sich der intramolekularen Verknüpfung der Stickstoffatome der Wasserstoff mechanisch hindernd in den Weg.

Die partielle Reduction von Dinitroverbindungen gelingt nach A. Wülfing [4]), wenn man z. B. bei Verwendung von Eisen und Säure dafür sorgt, dafs durch möglichste Beschränkung von Säure und Wasser der primär gebildete Nitroamidokörper ungelöst bleibt.

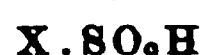
Bei der Reduction von Nitrohalogenphenolen constatirte F. W. Schlieper [5]), dafs das Chlor des m-Nitrophenolkörpers bei Einwirkung von Zinnchlorür nicht herausgenommen wird, während Brom durch Wasserstoff ersetzt wird:



Von Reductionserscheinungen, welche an schwefelhaltigen Körpern beobachtet wurden, sei erwähnt die Ueberführung von Sulfo-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 67, 163. — [2]) Vergl. Jahrbuch 1892, S. 202. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2583. — [4]) Patentblatt **14**, 326. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2465.

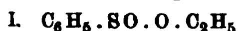
säuren in Sulfinsäuren, welche am besten durch Eintragen der Chloride in einen dünnen Brei von Alkohol und Zinkstaub gelingt (R. Otto, R. Schiller, A. Rössing, J. Tröger[1]):

Die Ester dieser Sulfinsäuren (I) unterscheiden sich von den verseifbaren Sulfonen (II):

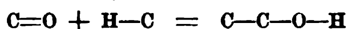



unter anderem auch dadurch, dafs sie durch Schwefelwasserstoff gespalten und reducirt werden. So liefert Benzolsulfinsäureester (I) Alkohol, Schwefel und Benzoldisulfoxyd (II), eventuell als weiteres Reductionsproduct Phenylsulfid (III)[2]):

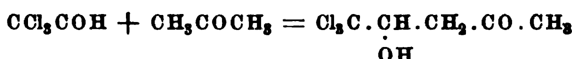




Die **Verkettungen** von Kohlenstoffatomen mit einander sind bekanntlich in vielen Fällen erreicht worden durch die Anlagerung von Körpern mit beweglichen Wasserstoffatomen an solche Verbindungen, welche die CO-Gruppe enthalten:



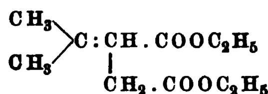
In diese Kategorie von Reactionen gehören die Umsetzungen des Acetons mit Chloral, die W. Königs und E. Wagstaffe[3]) studirt haben:



Bei der gleichen Reaction kann man auch durch Austritt von Wasser Trichloräthylidenaceton erhalten, wie J. Wislicenus[4]) mittheilt:



Aceton verkettet sich ferner unter dem Einflufs von Natriumäthylat mit Bernsteinsäureester, wobei nach H. Stobbe[5]) Teraconsäureester entsteht:



Die Verkettung von Benzaldehyd mit Desoxybenzoin führt nach F. Klingemann[6]) zu Benzamaron (I)[7]), Benzylidendesoxybenzoin (II), Amarsäure (III) und einer Verbindung (IV):

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 94, 152. — [2]) R. Otto und G. Zuschlag, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 430. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 554. — [4]) l. c., S. 908. — [5]) l. c., S. 2312. — [6]) l. c., S. 818 und Liebig's Ann. der Chem. 275, 50. — [7]) S. o. S. 131 (Isomerie).

I. $C_{35}H_{78}O_2$ II. $C_{21}H_{16}O$ III. $C_{23}H_{22}O_3$ IV. $C_{21}H_{16}O$.

Die Constitution dieser Verbindungen ist noch zweifelhaft.

Hippursäure liefert mit Benzaldehyd nach E. Erlenmeyer jun.[1]) den Körper (I):

```
                                           CO
    C6H5C=C——CO                          /   \
I.      H  \ /                 II.  C6H4      O  N—CO—C6H5
            N—COC6H5                     \   /  / \
                                          C==C——CO
```

und analog verhält sich Phtalsäureanhydrid (II).

Benzaldehyd verkettet sich ferner ebenso wie mit Chinaldin mit dem α-Methyl des Dimethylbenzimidazols (E. Bamberger und B. Barlé[2]):

```
             NH
        /\/\
       |     C.CH:CH.C6H5
       |     |
   CH3  \/———N
```

Unter Mitwirkung des Cyankaliums entsteht aus Benzoin und Acetophenon[3]) ein Product (I), welches durch Schwefelsäure in ein Furfuranderivat (II) übergeführt wird:

```
          H    H                    C6H5—C—C—H
    C6H5—C————C—H                        || ||
I.       |    |              II.  C6H5—C  C—C6H5
    C6H5—C    C—C6H5                    \/
         O    O                          O
```

Homologe des Benzoins wie Cuminoins zeigen das gleiche Verhalten.

Auch Ketonsäuren zeigen ähnliche Verkettungserscheinungen. So geht Brenztraubensäureäther (I) unter dem Einfluſs von Chlorwasserstoff nach P. Genvresse[4]) in die Verbindung II über:

```
                                 CH3.C.CO.O.C2H5
I.  CH3.CO.CO.O.C2H5      II.        ||
                                 CH.CO.CO.O.C2H5
```

und Lävulinsäure verkettet sich mit Furfurol zu β-Furfurlävulinsäure (I), die beim Erhitzen zu 70 Proc. in m-Aceto-α-oxycumaron (II) zerfällt:

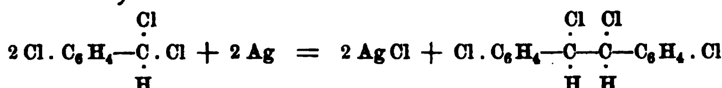
```
                COOH                              C(OH)
                 |                               /  \\
     CH—CH      CH2                        CH—C      CH
I.   ||  ||     |        =  H2O  +  II.    ||  ||    |
     CH  C      C.COCH3                    CH  C     C.CO.CH3
      \ /  \   //                           \ /  \  //
       O     CH                              O    CH
```

Bei den folgenden Verkettungen spielen die Halogenatome eine Rolle.

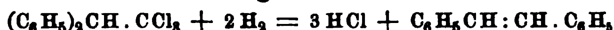
---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 275, 1. — [2]) l. c. 273, 303. — [3]) A. Smith, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 60. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 9, 377.

o-Chlorbenzalchlorid wird von Natriummetall bei 160° nicht angegriffen, aber durch Silber, welches mit Seesand und Holzgeist verdünnt ist, in Di-o-dichlorstilbendichlorid übergeführt (A. H. Gill[1]):

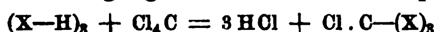


In Stilbene hat ferner K. Elbs[2]) Abkömmlinge des Diphenyltrichloräthans übergeführt:

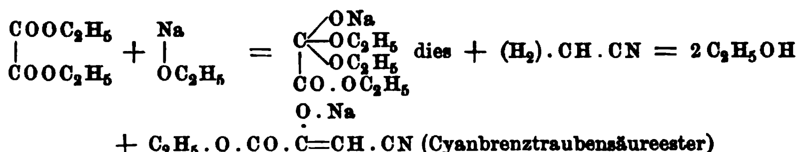


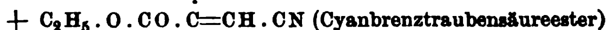
Die Reaction vollzieht sich in alkalischer Lösung bei der Einwirkung von Zinkstaub.

Triphenylmethanderivate entstehen unter dem Einflufs von Aluminiumchlorid aus Tetrachlorkohlenstoff, was sich K. Heumann[3]) für die Erzeugung von Farbstoffen hat patentiren lassen:

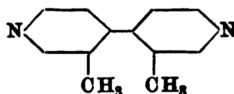


Die Condensation von Estern und Nitrilen mittelst Natriumäthylats führt nach H. Fleischhauer[4]) zu Cyanketonestern, z. B. Oxalester und Acetonitril:





Schliefslich sei noch an die Verkettung von Ringgebilden erinnert, die z. B. unter dem Einflufs von Natriummetall ebenso wie beim α-Methylpyridin neuerdings beim β-Methylpyridin zum Dipyridyl mit Verknüpfung der γ-Stelle geführt hat (C. Stöhr und M. Wagner[5]):

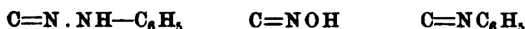


Verkettungen von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen treten aufser bei den in den obigen Abschnitten: „Addition“ und „Substitution“ erwähnten noch bei den im Folgenden beschriebenen Reactionen zu Tage.

Aus Körpern mit der Gruppe CO lassen sich bekanntlich durch Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Anilin die Gebilde:

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 649. — 2) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 44. — 3) Patentblatt 14, 243; s. Theerfarbstoffe. — 4) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 375. — 5) l. c. 48, 1.



erzeugen. K. Auwers und M. Siegfeld[1]) bestimmten die Haftenergie dieser Reste und fanden sie im Sinne obiger Reihe, d. h. der Anilinrest wird durch die Isonitrosogruppe und diese durch den Hydrazinrest verdrängt.

Die Gruppe der Säureamide $—CO.NH_2—$ ist durch folgende Reactionen vervollständigt worden.

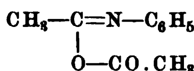
P. Kay[2]) gelang es, die diacidylirten Anilide darzustellen:



indem er auf die Monoacidylproducte Acetylchlorid bei höherer Temperatur einwirken liefs. Auffallend ist die bedeutende Erniedrigung des Siedepunktes bei 11 mm:

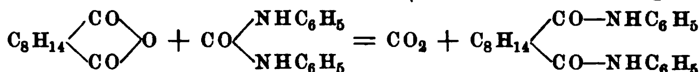


so dafs man fast an eine Constitutionsänderung im Sinne der Formel



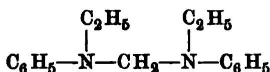
glauben möchte.

Mittelst Diphenylharnstoff läfst sich aus Camphersäureanhydrid bei 200° nach A. Haller[3]) das Dianilid erzeugen:



Hydrazinhydrat reagirt mit organischen Halogenverbindungen sehr verschieden. So giebt nach R. von Rothenburg[4]) Chloressigester Stickstoff und Diammoniumchlorid, Benzoylchlorid das Benzoylhydrazin; Methyljodid Diammoniumdijodid, Aethyljodid, Trihydrazindijodhydrat, $3N_2H_4.2HJ$. Daneben scheinen ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu entstehen, so dafs also die Verkettungen hier auf Schwierigkeiten stofsen.

Auch die Fixirung der Gruppe $=CH_2$ auf gewisse Amidoderivate mittelst des Formaldehyds verläuft nicht glatt. Aus Monoäthylanilin bildet sich nach A. Trillat[5]):

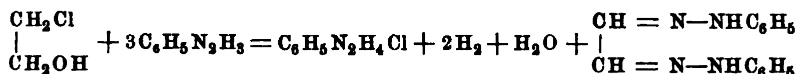


während Methylamin $CH_2=N—CH_3$ liefert.

---

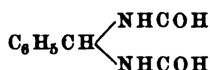
1) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 788. — 2) l. c., S. 2853; vergl. F. Ulffers und A. v. Janson, l. c. **27**, 93. — 3) Compt. rend. **116**, 121. — 4) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 865. — 5) Bull. soc. chim. [3] **9**, 562; vergl. L. Henry, Bull. acad. Belg. [3] **26**, 8.

Phenylhydrazin und Aethylenchlorhydrin reagiren nach U. Alvisi[1]) im Sinne der Gleichung:

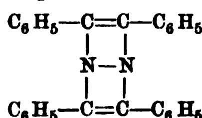


Die Verkettungen, welche bei der Einwirkung von Anilin und p-Toluidin auf den Dibrombernsteinsäureester eintreten[2]), werde ich im nächsten Jahre besprechen, wenn meine Versuche über Aepfel- und Weinsäureanilide[3]), die zu analogen Resultaten geführt haben, publicirt sein werden.

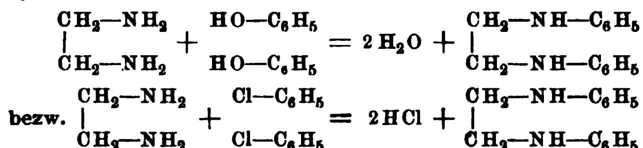
Benzaldehyd und Säureamide reagiren nach K. Bülow in zweierlei Weise[4]). So liefert Formamid im Wasserbade:



Benzamid, bei höherer Temperatur aber Tetraphenylpyrazin:



Die Verkettungen des Aethylendiamins mit aromatischen Resten[5]):



gelingen mit den freien Nitrophenolen schlecht oder gar nicht, besser mit den Methyläthern, und zwar um so besser, je mehr diese Nitrogruppen enthalten. Am besten verhalten sich Chlor- und Bromnitrobenzole, und zwar wächst auch hier die Verkettungstendenz mit der Zahl der Nitrogruppen.

Die im abgelaufenen Jahre beobachteten wichtigeren **Ringschliefsungen** und **Ringsprengungen** wollen wir auf den folgenden Seiten in derselben Reihenfolge wie im Vorjahre betrachten. Wir beginnen mit den

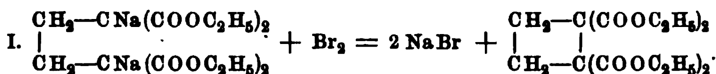
---

[1]) Gazz. chim. ital. 23 (1), 534. — [2]) A. Reifsert und A. Junghahn, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1758, 1766. — [3]) l. c. 25, 2952. — [4]) l. c. 26, 1972. — [5]) K. Jedlicka, Journ. f. prakt. Chem. [2] 48, 193.

I. Kohlenstoffringen.

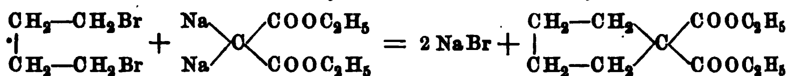
1. 

Tetramethylenderivate erhielt W. H. Perkin jun.[1]) aus Aethylenchlorid und Natriummalonsäureester, indem der zuerst gebildete Butantetracarbonsäureester als Natriumverbindung (I) mit Brom zersetzt wurde:

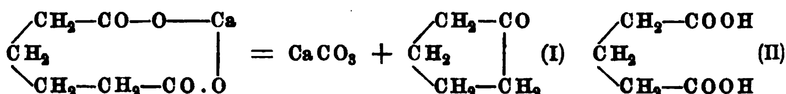


2. 

Tetramethylendibromid und Natriummalonsäureester liefern den Ester der Pentamethylendicarbonsäure[2]):



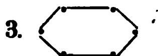
Ein Ketonabkömmling des Cyklopentans (I) entsteht bei der Destillation von adipinsaurem Calcium (W. Hentzschel und J. Wislicenus[3]):



Dieses Ringgebilde wird bei der Sprengung durch Oxydationsmittel in Glutarsäure (II) und etwas Bernsteinsäure gespalten.

Cyklopentanderivate bilden sich aus den Producten, welche Th. Zincke[4]) beim Chloriren des Resorcins und Orcins erhalten hat, z. B. wird aus



3. 

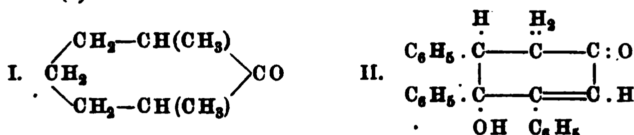
Hier ist zuerst zu bemerken, dafs W. Marckwald[5]) aufs Neue eine Discussion über die Frage der Doppelbindungen angeregt hat

---

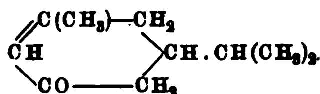
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2543. — [2]) E. Haworth und W. H. Perkin jun., l. c., S. 2246. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 275, 312. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 498. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 274, 331.

und die Kekulé'sche Benzolformel durch neue Gründe zu stützen sucht.

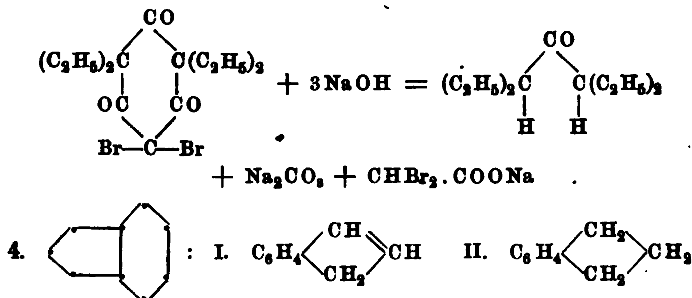
Die Schliefsung zum sechsgliedrigen Ringe wurde erreicht von T. St. Kipping[1]) bei der Destillation von dimethylpimelinsaurem Calcium, wobei wahrscheinlich das Dimethylketohexamethylen (I) entstand:



ferner bei der Condensation von Aceton und Benzoin mittelst alkoholischen Kalis[2]) oder Cyankaliums[3]), wobei das Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol (II) entsteht; endlich durch E. Knövenagel[4]), welcher aus Isobutylidenacetessigester einen Campher der Metareihe, das 3-Methyl-5-isopropyl-Δ_2-keto-R-hexen, erhielt:



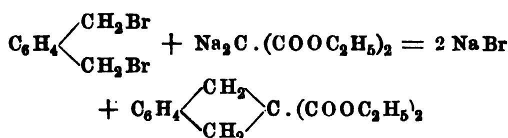
Eine Sprengung des Ringes haben J. Herzig und S. Zeisel[5]) beim Dibromtetraäthylphloroglucin aufgeklärt, welches beim Behandeln mit kochender Alkalilauge zum Theil in Natriumcarbonat, dibromessigsaures Natrium und in Tetraäthylaceton zerfällt:



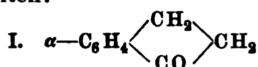
G. Révay[6]) beschreibt nach einer erschöpfenden Besprechung der Literatur über die Derivate des Indens und Hydrindens die

[1]) Chem. News 67, 156. — [2]) Japp und Raschen, l. c., S. 783. — [3]) A. Smith, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 65. — [4]) l. c., S. 1085. — [5]) Monatshefte f. Chem. 14, 376. — [6]) Würzburg 1893, vergl. Ref. Chem. Centralblatt 1893 (2), 326.

Versuche, die ihn zur Synthese der Grundkohlenwasserstoffe des Indens (I) und des Hydrindens (II) geführt haben. Diese Versuche stützen sich auf die Synthese von A. v. Baeyer und W. A. Perkin jun.[1]), welche bekanntlich aus o-Xylidendibromid und Malonsäureester Indenderivate erhalten haben:



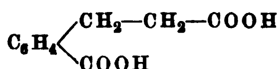
Das α- und das β-Hydrindon (Ketohydrinden) wurden auf folgenden Wegen erhalten:

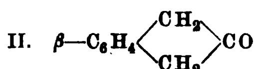


1) aus Phenylpropionsäurechlorid und Aluminiumchlorid[2]):

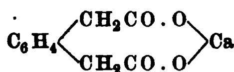


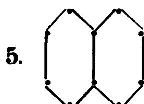
2) aus Hydrozimmtsäure-o-carbonsäure beim Destilliren[3]):





3) aus phenyldiessigsaurem Calcium[4]):

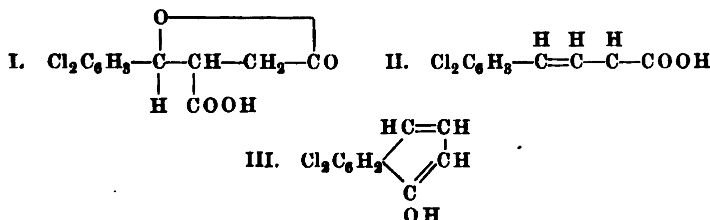




Hier sind zu erwähnen die synthetischen Naphtalinderivate, welche H. Erdmann und E. Schwechten[5]) dargestellt, z. B. Dichlornaphtole (III) aus Dichlorphenylisocrotonsäuren (II), bezw. direct durch Erhitzen der Dichlorphenylparaconsäuren (I) erhalten haben:

---

[1]) F. St. Kipping, Chem. News 67, 35. — [2]) A. König, Liebig's Ann. d. Chem. 275, 341. — [3]) Ph. Schad, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 222. — [4]) H. Benedikt, Liebig's Ann. d. Chem. 275, 351. — [5]) l. c., S. 287.



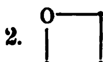
und dafs J. N. Collie[1]) aus Dehydracetsäure auf einem noch nicht vollständig aufgeklärtem Wege ein Naphtalinderivat (I) erhielt, welches ein Diacetylproduct liefert, aus dem Trimethylnaphtalin erhältlich war:



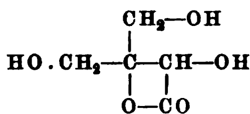
II. Sauerstoffhaltige Ringe.

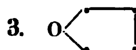


Diesen Ring will M. Fileti[2]) in der von A. Saytzeff und von Holt und Barach erhaltenen Oxybehensäure angenommen wissen, welche bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Monochlor- und Monobrombrassidinsäure entsteht.



Ein solches „β-Lacton" soll entstehen bei der Umsetzung von Brenztraubensäure mit Formaldehyd[3]):

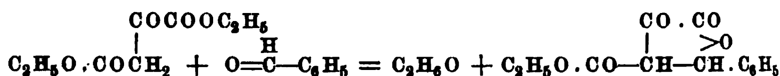


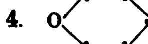


Bei der Einwirkung von Oxalessigester auf Benzaldehyd entsteht nach W. Wislicenus[4]) Ketophenylparakonsäureester:

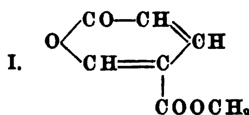
---

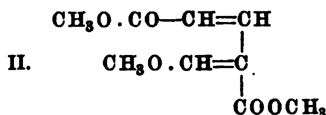
[1]) Chem. News 67, 393. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 48, 72. — [3]) H. Hosäus, Liebig's Ann. d. Chem. 276, 79. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2144.



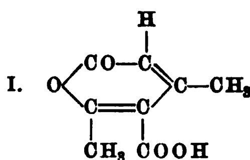


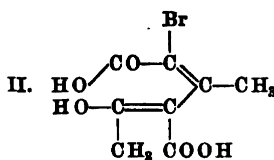
Die Spaltung dieses in den „Cumalin"-Verbindungen vorhandenen Ringes erfolgt bekanntlich leicht. So hat neuerdings H. v. Pechmann[1]) den Ester (I) in den Oxymethylenglutaconsäuretrimethylester (II) übergeführt:

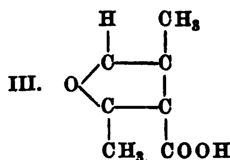




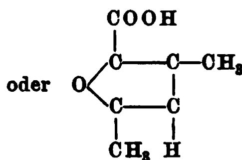
F. Feist[2]) hat die Dimethylcumalinsäure (Isodehydracetsäure [I]) bromirt und dabei eine offene bromirte Dicarbonsäure (II) erhalten, die zum Theil Kohlensäure abspaltete und in eine Furfurancarbonsäure (III) überging:





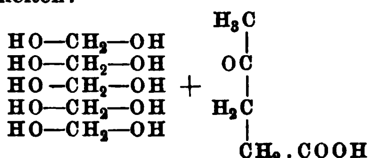


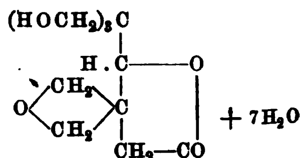
oder



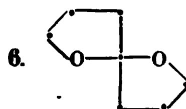


Diese Combination nehmen P. Rave und B. Tollens[3]) an in dem Producte, welches sie aus Formaldehyd und Lävulinsäure erhielten:

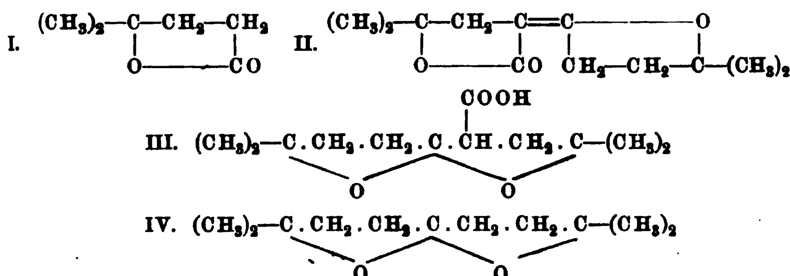


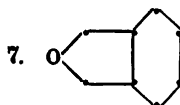


[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 273, 166. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 742. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 276, 69.

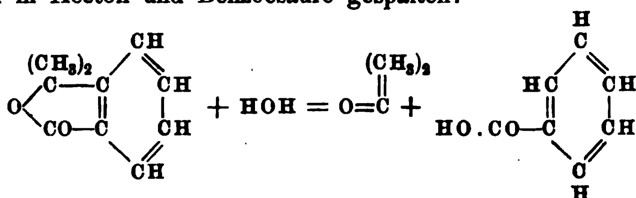
6. 

Dieses Skelett liegt dem Tetramethyloxeton (IV) zu Grunde, welches T. Ström[1]) aus der Säure (III) erhielt. Letztere aber entstand aus Diisohexolacton (II) und dieses selbst bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Isocaprolacton (I):

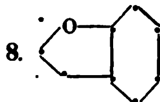


7. 

Das Dimethylphtalid wird nach P. Giucci[2]) durch Aetznatron in Aceton und Benzoësäure gespalten:

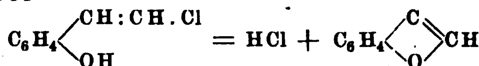


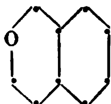
Die Phtaleïne aber zeigen nach E. Hjelt[3]) gegen Alkalien eine relativ grofse Beständigkeit, und zwar mufs in den **Derivaten** $C_6H_4\langle{}^{CR_2}_{CO}\rangle O$ eine gröfsere Resistenz des Ringes angenommen werden als im Phtalid selbst.

8. 

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 48, 209. — [2]) Gazz. chim. ital. 23 (1), 319. — [3]) Chem.-Ztg. 1894 (1), 3.

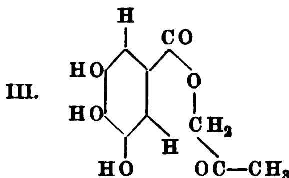
Eine neue Synthese des Cumarons wurde von G. Komppa[1]) erreicht durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem o-Oxy-ω-chlorstyrol

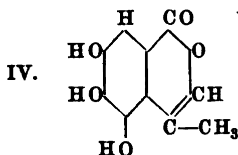




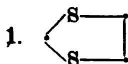
P. Fritsch[2]) fand bei seinen Synthesen in der Isocumarin- und Isochinolinreihe, dafs es nicht möglich war, den aus Natriumbenzoat und Chloraceton entstehenden Acetolbenzoësäureester (I) zu einem Isocumarinproducte zu condensiren, auch beim Acetol-m-oxybenzoësäureester (II) mifslang die Condensation, während Acetolgallussäureester (III) in B- 2-, 3-, 4-Trioxymethylisocumarin (IV) übergeführt werden konnte:

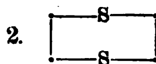






III. Schwefelhaltige Ringe.

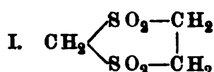
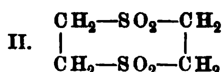




Von diesen sind die Sulfone der Typen 1 und 2 im letzten Jahre gespalten worden, um die Richtigkeit der Stuffer'schen[3]) Regel an ringförmigen Sulfonen zu prüfen. Nach dieser Regel sollen Sulfone verseifbar sein, in welchen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen sich Sulfongruppen befinden, und ferner diejenigen, in welchen von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen das eine mit einem oder zwei Sulfonresten, das andere mit einer stark negativen Gruppe (Carboxyl oder Chlor) verbunden ist. E. Baumann und G. Walter[4]) fanden diese Regel bestätigt beim Trimethylendisulfon I und beim Diäthylendisulfon II:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2968. — [2]) l. c., S. 419. — [3]) l. c. 23, 1408, 3226; vergl. die Discussion über die von R. Otto vorgebrachten Einwände l. c. 26, 1125. — [4]) l. c., S. 1124.

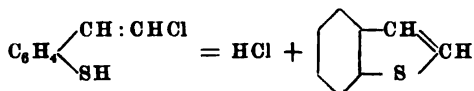
I. 
II. 

welche die Säuren:

$CH_2OH.CH_2.SO_2.CH_2SO_2H$ (I) u. $CH_2OH.CH_2.SO_2.CH_2.CH_2.SO_2H$ (II)

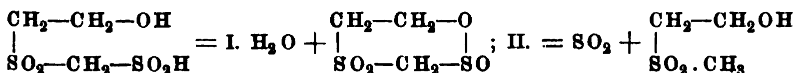
lieferten.

Ferner sei die Synthese des Thionaphtens erwähnt, welche L. Gattermann und A. E. Lockhart[1]) erreichten, indem sie nach Analogie der oben erwähnten Cumarinsynthese aus dem Thiophenol der Styrolreihe Chlorwasserstoff abspalteten:



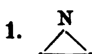
IV. Sauerstoff- und schwefelhaltige Ringe.

Solche erhielten E. Baumann und G. Walter bei den oben erwähnten Spaltungen der Sulfone[2]). So liefert die Oxyäthylsulfomethylensulfinsäure unterhalb 40^0 den Körper (I):



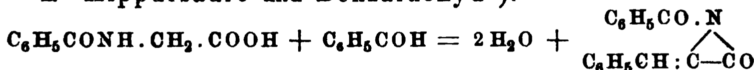
während beim Kochen der Lösung das Oxäthylmethylsulfon (II) entsteht. Die homologe Säure (s. oben) verhält sich ganz analog.

V. Stickstoffhaltige Ringe.

1. 

Dieser dreigliedrige Ring ist nach E. Erlenmeyer jun. und nach F. Weifs in den Condensationsproducten der Hippursäurederivate anzunehmen. Es entsteht, was sehr bemerkenswerth ist, in den folgenden Fällen nicht der sonst so begünstigte sechsgliedrige Piperazinring, sondern das dreigliedrige Gebilde:

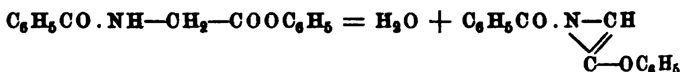
I. Hippursäure und Benzaldehyd[3]):

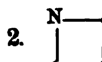


II. Hippursäurephenylester und Phosphoroxychlorid[4]) reagiren zu:

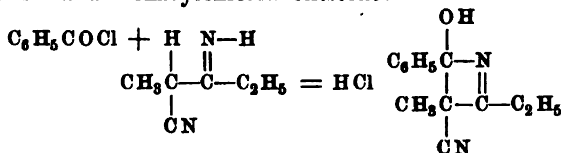
---

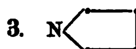
[1]) l. c., S. 2808. — [2]) l. c., S. 1124. — [3]) S. o. S. 178; Liebig's Ann. d. Chem. 275, 1. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1609, 2641.



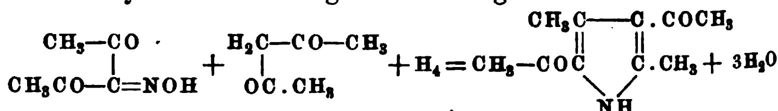


Dieses System wird von P. S. Burns[1]) im Benzoyldipropionnitril angenommen, einem sehr beständigen Körper, welcher aus Dipropionitril und Benzoylchlorid entsteht:

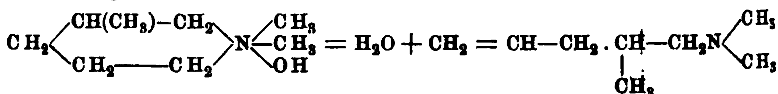




Wie früher Knorr aus Acetessigester und Nitrosoacetessigester ein Pyrrolderivat erhielt, so wies nun C. U. Zanetti[2]) nach, dafs auch Acetylaceton in analoger Weise reagirt:

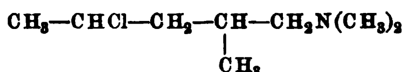


Die Entstehung des fünfgliedrigen Ringes aus einem sechsgliedrigen illustriren W. Jacobi und G. Merling[3]) durch folgende Gleichungen:

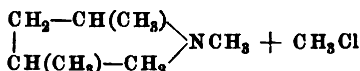


Dimethyl-β-pipecolinammonium-oxydhydrat — Methylbutallylcarbindimethylamin

Letzteres addirt HCl zu



welches sich spaltet in Dimethyl-$\alpha\beta_1$-dimethylpyrrolidinammoniumchlorid:

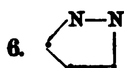


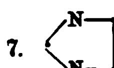
Hierbei wird die Vermuthung Merling's, dafs „alle Piperidinbasen“ mit dem Atomcomplex

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 105. — [2]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 2 (1), 324. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 278, 2.

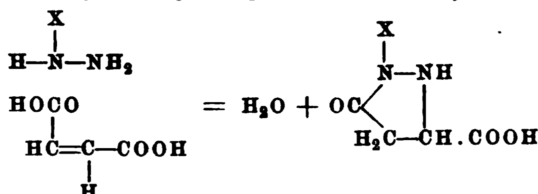


der Umwandlung in Pyrrolidinbasen fähig sind, als zutreffend bestätigt.

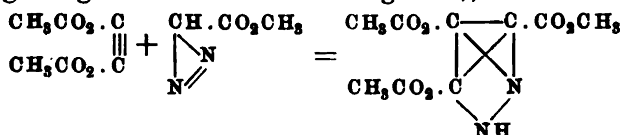




Von diesen zwei Stickstoffatome enthaltenden Complexen sind schon zahlreiche Bildungsweisen bekannt. Wir fügen als bemerkenswerthe neue Beobachtung hinzu, dafs der Ring 6 zu Stande kommt bei der Umsetzung von ungesättigten Säuren mit Hydrazinen [1]), z. B.:

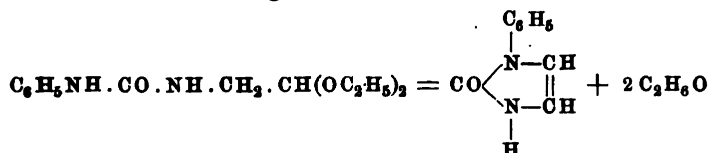


von ungesättigten Säuren mit Diazoessigester [2]), z. B.:



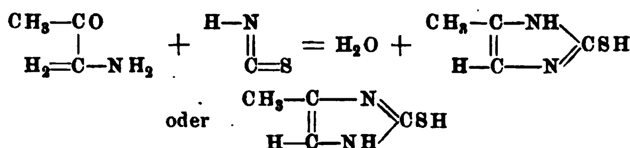
Auch die bekannte Umsetzung von Ketonsäureestern mit Hydrazinen ist mehrfach verwendet worden, ohne dafs wesentlich Neues sich ergeben hätte [3]).

Der dem Schema 7 entsprechende Ring wurde durch Umsetzung von Acetalamin mit Phenylcyanat: Acetalylphenylharnstoff und darauf folgendes Erwärmen mit Schwefelsäure

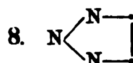
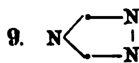


von P. Fritsch [4]) erreicht und von S. Gabriel und G. Pincus [5]) bei der Einwirkung von Rhodanwasserstoff auf Amidoaceton:

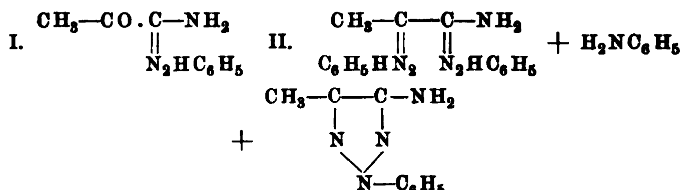
[1]) L. Knorr und P. Duden, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 103, 109, 117. — [2]) E. Buchner, M. Fritsch und H. Dessauer, l. c., S. 256, 258; Liebig's Ann. d. Chem. 273, 214 ff.; R. v. Rothenburg, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1722, 2972. — [3]) l. c., S. 1719; A. Bischler, l. c., S. 1881. — [4]) l. c., S. 427. — [5]) l. c., S. 2197.



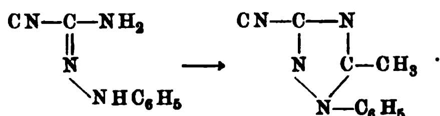
gewonnen.

8.  9. 

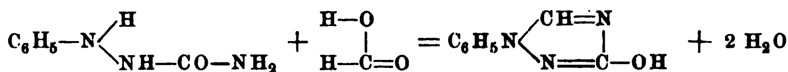
8. Die Entstehung eines **Osotriazols** ist von E. **Bamberger** und P. de **Gruyter**[1]) beobachtet worden bei der Abspaltung von Anilin aus dem Phenylhydrazinproduct (II) des „**Acetylamidrazons**“ (I)



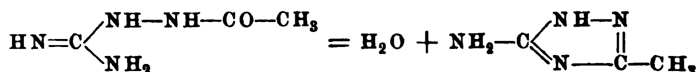
9. Die Genannten haben auch die aus **Cyanphenylhydrazin** darstellbaren **Triazolkörper** näher untersucht[2]) und deren Constitution aufgeklärt:



O. **Widman**[3]) erhielt ein **Triazin** aus α-**Phenylsemicarbazid** und **Ameisensäure**:



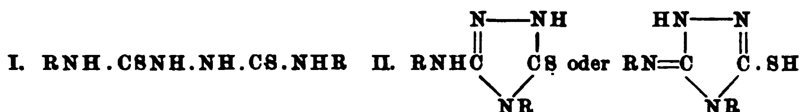
J. **Thiele** und K. **Heidenreich** erzeugten solche aus **Amidoguanidin**[4]), z. B.:

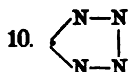


und M. **Freund** und S. **Wischewiansky**[5]) fassen die Basen, welche aus **Sulfoharnstoffen** des Typus I entstehen, als Triazole II auf.

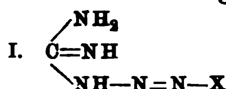
---

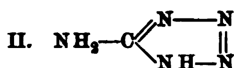
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2783. — [2]) l. c., S. 2385. — [3]) l. c., S. 2612. — [4]) l. c., S. 2598. — [5]) l. c., S. 2877.

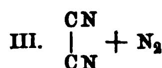




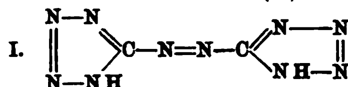
Ueber die Diazotetrazotsäure und ihr Amidoproduct (II) haben J. Thiele und J. T. Marais[1]) nähere Mittheilungen gemacht. Dieselbe entsteht[2]) aus Diazoguanidinsalzen I und spaltet sich bei der Diazotirung hauptsächlich in die Producte III:

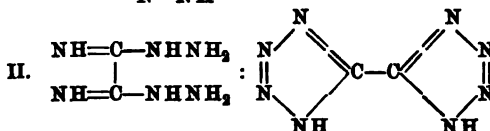


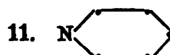




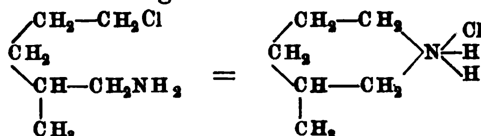
Conjugationen dieses Ringes erreichte J. Thiele[3]) durch Oxydation der Amidotetrazotsäure zu (I) und vielleicht A. Angeli[4]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das aus Cyan und Hydrazin entstehende Product (II):







Die im Vorjahre[5]) geschilderte Gabriel'sche Synthese von Piperidinderivaten hat R. Frank[6]) zur Darstellung des β-Pipecolins nach der Gleichung:

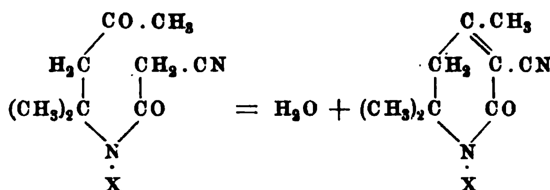


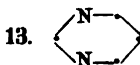
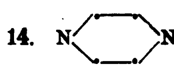
verwendet.

J. Guareschi[7]) stellt die Hydropyridinverbindungen aus Cyanverbindungen des Acetyldiacetonamins nach folgendem Schema dar:

---

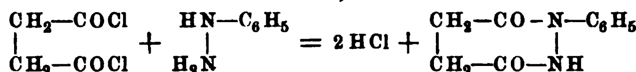
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 273, 144. — [2]) l. c. 270, 54. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2645. — [4]) Gazz. chim. ital. 23 (2), 101. — [5]) Jahrbuch 1892, S. 190. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2568. — [7]) Annali Chim. Farm. 17, 83 und Atti R. Accad. Torino 28, 1.



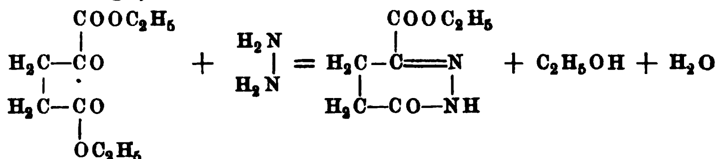
12.  13.  14. 

Diese zwei Stickstoffatome enthaltenden Systeme werden nach folgenden Reactionen erzeugt:

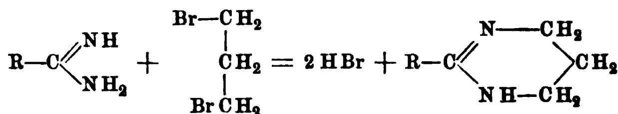
12. Succinylchlorid und Phenylhydrazinchlorhydrat (A. Michaelis und R. Hermäus[1]):



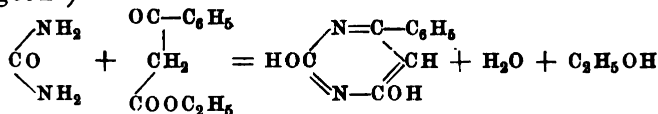
Succinylameisensäureester und Hydrazinhydrat (R. von Rothenburg[2])



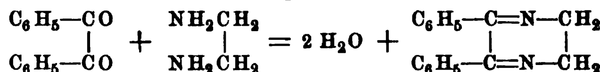
13. Amidine und Trimethylenbromid (A. Pinner[3]):



Benzoylessigester und Harnstoffderivate (E. Warmington[4])



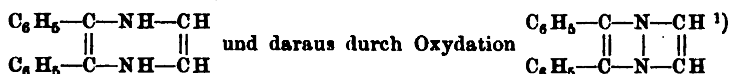
14. Benzil und Aethylendiamin reagiren nach A. T. Mason[5]) zunächst im Sinne der Gleichung:



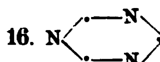
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 674, 2181. — [2]) l. c., S. 2061. — [3]) l. c., S. 2122. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 201. — [5]) Chem. News 68, 134.

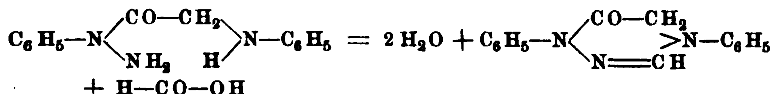
Letzteres Product wird durch Salzsäure leicht in die Componenten gespalten, geht aber beim Erwärmen über den Schmelzpunkt in zwei nicht mehr spaltbare Piazinderivate über:



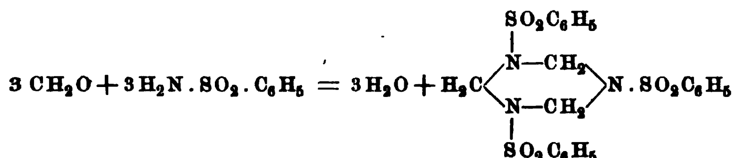


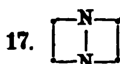


15. Ein Triazin dieses Schemas hat O. Widman[2]) ohne Schwierigkeit aus Ameisensäure und α-Phenylglycinylphenylhydrazid erhalten können:

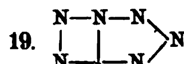


16. während nach A. Magnus-Levy[3]) Formaldehyd mit Benzolsulfonamid folgendermafsen reagirt:



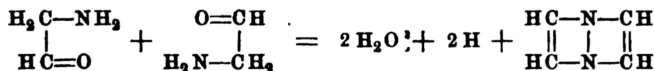




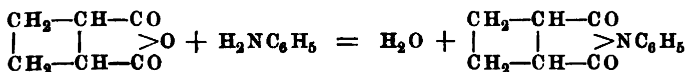


Die bicyklischen Combinationen des viergliedrigen Ringes wurden bei folgender Reaction beobachtet:

17. Acetalamin und Quecksilberchlorid (L. Wolff[4]):



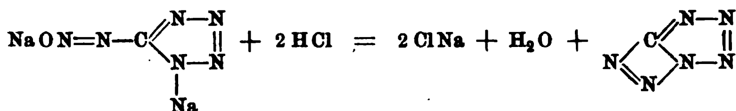
18. Anilin und Tetramethylendicarbonsäureanhydrid (W. H. Perkin jun.[5]):



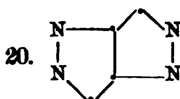
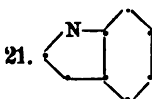
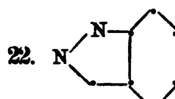
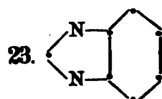
---

1) S. u. Nr. 17. — 2) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2612. — 3) l. c., S. 2148. — 4) l. c., S. 1830. — 5) l. c., S. 2143.

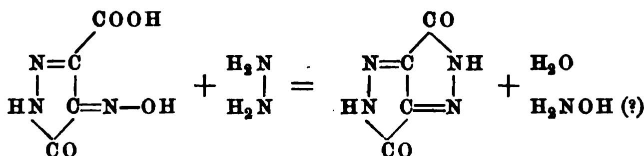
19. Dieses Schema liegt nach der Ansicht von J. Thiele und J. T. Marais[1]) möglicherweise dem freien Tetrazol zu Grunde, dessen Salze beim Ansäuern dann in ein isomeres Anhydrid ähnlich der Diazobenzolsulfosäure übergehen würden:



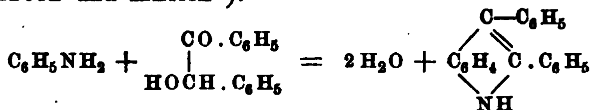
Von Combinationen der fünfgliedrigen Systeme wären weiter zu erwähnen:

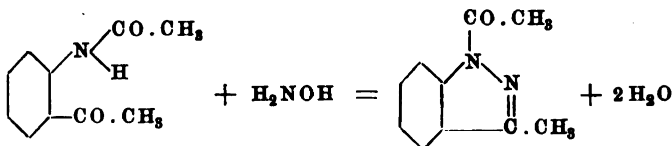
20. Das Lactam der 4-Hydrazinpyrazolon-(3)-carbonsäure entsteht nach R. v. Rothenburg[2]) aus Hydrazinhydrat und dem Isonitrosoderivat der Pyrazoloncarbonsäure



21. Diphenindol entsteht nach F. R. Japp und T. S. Murray aus Benzoin und Anilin[3]):



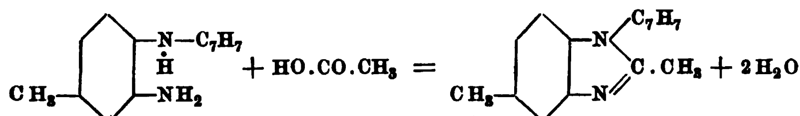
22. Acetylmethylisindazol erhielt A. Bischler[4]) aus Hydroxylamin und Acetyl-o-amidoacetophenon:



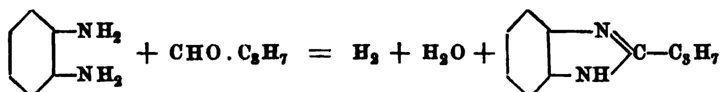
23. Während o-Amido-p-ditolylamin durch Acetanhydrid allein in das Monoacetat übergeführt wird, liefert dasselbe Agens bei Anwesenheit von Eisessigsäure die Anhydrobase:

---

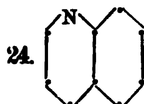
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 273, 149. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2053. — [3]) l. c., S. 2638. — [4]) l. c., S. 1903.

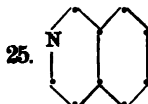


Im Gegensatz zu Lassar-Cohn, welcher fand, dafs o-Phenylendiamin mit Isobutylaldehyd abnorm reagirte, constatirten O. Hinsberg und F. Funcke[1]), dafs auch hier die normale Reaction eintritt:

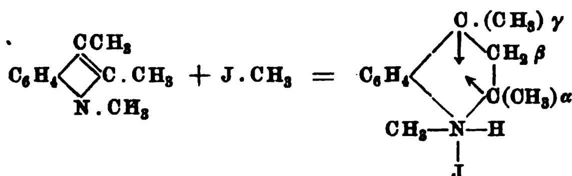


Combinationen von sechsgliedrigen Systemen liegen in folgenden condensirten bicyklischen Gebilden von Chinolin und Isochinolin vor:

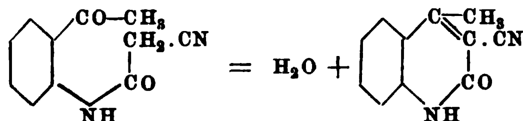




24. Den Mechanismus der Ueberführung von Indolderivaten in Chinolinderivate hat A. Ferratini[2]) weiter dahin aufgeklärt, dafs nach vollständiger Methylirung des Indols das fünfte Kohlenstoffatom in β-Stellung zum Stickstoff eingeführt wird:

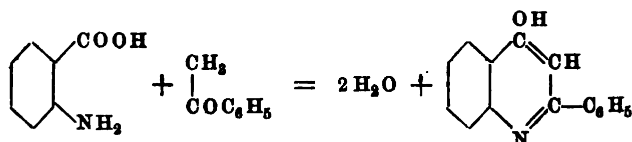


Die oben erwähnte Hydropyridinsynthese von J. Guareschi kann auch auf die Chinolinreihe ausgedehnt werden, so liefert Cyanacetyl-o-amidoacetophenon: β-Cyanmethylpseudocarbostyril:

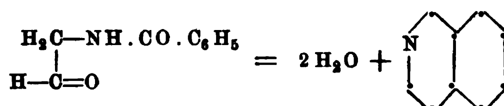


S. Niementowski[3]) erzeugte Chinolinderivate aus Anthranilsäure und ihren Homologen durch Condensation mit Ketonen, Ketonsäuren, Aldehyden etc., z. B.:

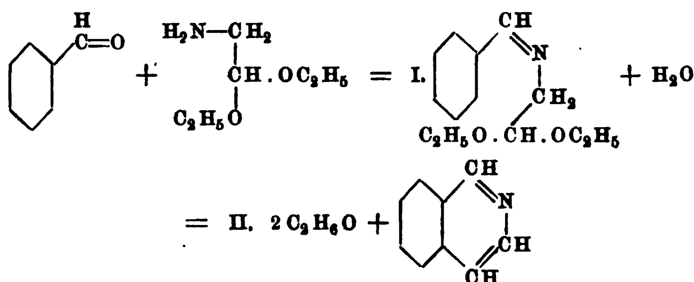
[1]) l. c., S. 3092. — [2]) l. c., S. 1811. — [3]) Chem.-Ztg. Rep. 17, 258,



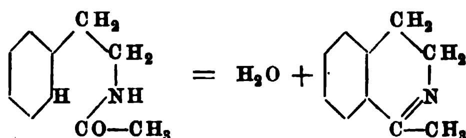
25. Für das Isochinolin liegen folgende neue Synthesen vor: E. Fischer[1]) verwandelte Benzoylamidoaldehyd in Isochinolin:



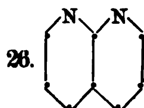
C. Pomeranz[2]) condensirte Amidoacetal mit Benzaldehyd und erhitzte die dabei entstehende Verbindung (I) mit Schwefelsäure (II):

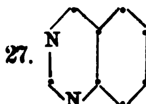


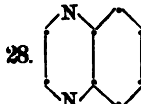
A. Bischler und B. Napieralski[3]) erhielten durch Wasserentziehung aus dem Phenyläthylacetamide in Methyldihydroisochinolin:



Auch die Synthese der folgenden zwei Stickstoffatome enthaltenden bicyklischen Combinationen ist vervollständigt worden:

26. 

27. 

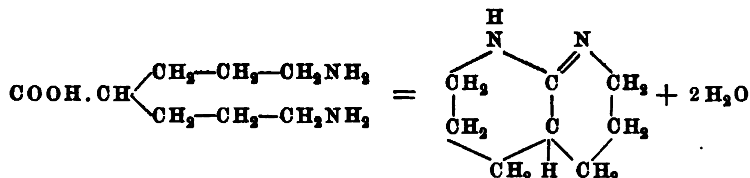
28. 

29. 

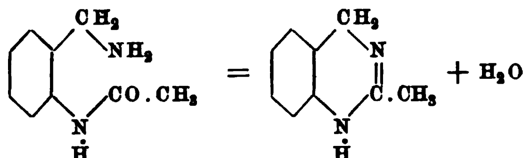
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 764. — [2]) Monatshefte f. Chem. **14**, 116. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1903.

26. Di(γ-amidopropyl)essigsäure geht bei der Destillation nach A. Reifsert[1]) in Hydronaphtyridin über:

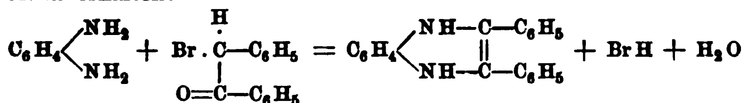


27. A. Bischler hat seine Studien über die Phenmiazine fortgesetzt[2]) und u. A. aus Acetyl-o-amido-α-phenyläthylamin durch Phosphorpentoxyd das Phendimethyldihydromiazin erhalten:

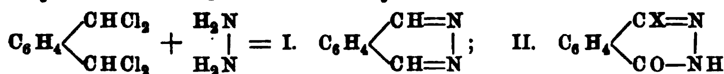


Aus o-Amidobenzylamin und seinen Derivaten hat ferner M. Busch[3]) eine Reihe von Stickstoffkohlenstoffringen gewonnen.

28. Das folgende Chinoxalinderivat haben A. Bischler und G. Fireman[4]) durch Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Desylbromid erhalten:

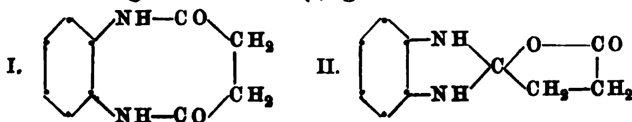


29. Das Phtalazin (I) gewannen S. Gabriel und G. Pincus[5]) aus Hydrazin und ω_2-Tetrachlor-o-xylol:



Aufserdem entstehen „Phtalazone" (II) bei der Einwirkung von Hydrazinen auf Keton- und Aldehydcarbonsäuren[6]).

30. F. Anderlini hat aus o-Diaminen und den Anhydriden zweibasischer Säuren Ringgebilde erhalten, denen er z. B. bei der Bernsteinsäure folgende Formel (I) giebt:



[1]) l. c., S. 2139. — [2]) l. c., S. 1384, 1891. — [3]) Chem. Centralbl. 1893 (2), 578. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1336. — [5]) l. c., S. 2210. — [6]) l. c., S. 521, 705; C. Liebermann und A. Bistrzycki, l. c., S. 531.

Möglicherweise hat man es hier aber nicht mit der Combination eines sechs- und eines achtgliedrigen Ringes zu thun, sondern vielleicht mit einem Gebilde, wie es die Formel II darstellt.

Von tricyklischen Combinationen sind die folgenden mit Rücksicht auf die Ergebnisse des letzten Jahres erwähnenswerth:

31. N 32. N

31. Das diesem Schema entsprechende Carbazol hat C. U. Zanetti[1]) reducirt und das Tetrahydroproduct mit Kali geschmolzen, hierdurch entstand α-Indolcarbonsäure:

CH CH$_2$ HC C—C CH$_2$ HC C C CH$_2$ CH NH CH$_2$ CH HC C—CH HC C C—COOH CH NH

32. „Lilolin" derivate erhielten E. Bamberger und H. Sternitzki[2]) durch Condensation von Malonsäureestern mit Dihydromethylketol:

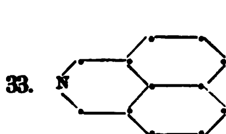
—CH$_2$ | CH.CH$_3$ NH + $C_2H_5O.CO$ | $C_2H_5O.CO.CH_2$ = C_2H_5OH + —CH$_2$ | CH.CH$_3$ N $C_2H_5OCO.CH_2.CO$

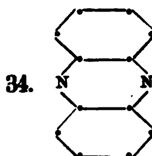
= C_2H_5OH + —CH$_2$ | CH.CH$_3$ N CO CO CH$_2$

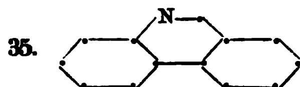
Von tricyklischen sechsgliedrigen Combinationen seien noch erwähnt:

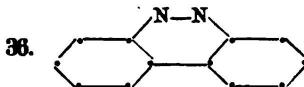
---

[1]) l. c., S. 2006. — [2]) l. c., S. 1291.



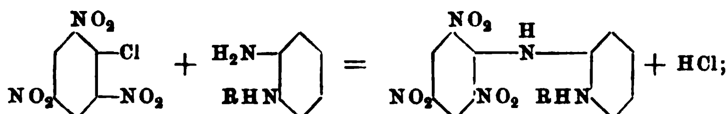






33. Diesem Schema entspricht das Imid der Naphtalsäure, welches G. F. Jaubert[1]) aus Naphtalsäureanhydrid und Ammoniak erhalten hat.

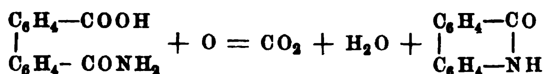
34. Durch Umsetzung von Pikrylchlorid mit Monoalkyl-o-diaminen stellten F. Kehrmann und J. Messinger[2]) Dihydrophenazinderivate dar:



dies + HCl = NO_2H +

NO2 H N NO2 N R

35. Phenanthridon wird nach C. Graebe und C. A. Wander[3]) am besten aus Diphenaminsäure mittelst Natriumhypobromid dargestellt:

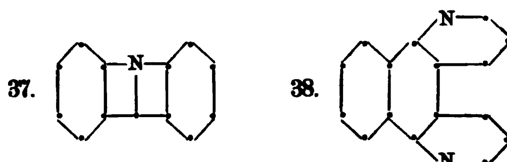


36. Homologe des Phenazons hat L. Meyer jr.[4]) durch Reduction von o-Dinitroditolyl etc. erhalten. Ueber die Verhältnisse, unter denen diese Ringbildung nicht eintritt, haben wir oben schon bei der Reduction gesprochen (s. S. 176).

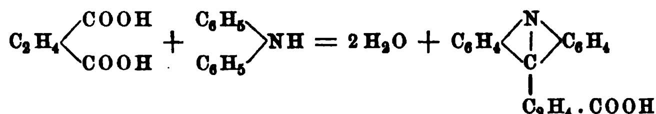
Schliefslich seien noch einige tetracyklische Combinationen erwähnt:

---

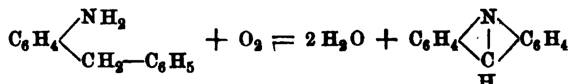
[1]) Arch. sc. phys. Genève 29, 181. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2372. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 276, 245. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2238.



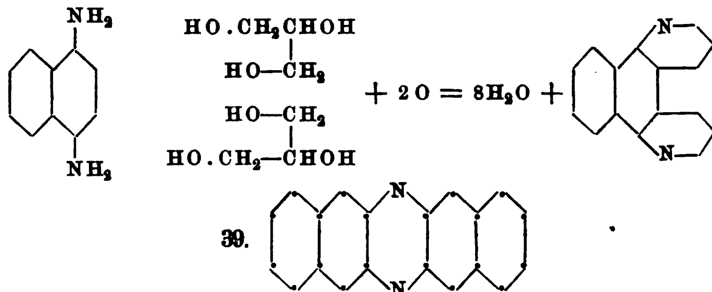
37. Synthesen in der Acridylgruppe sind von A. Volpi[1]) und von O. Fischer und H. Schütte[2]) ausgeführt worden. Ersterer condensirte Bernsteinsäure mit Diphenylamin:



Die Letzteren aber oxydirten o-Amidodiphenylmethan:

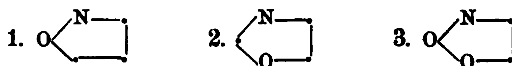


38. Das Benzo-p-phenantrolin haben W. Marckwaldt und M. Busse[3]) aus α_1-α_2-Naphtylendiamin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure (Skraup'sche Methode) erhalten:



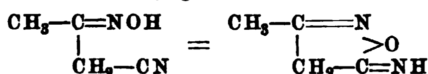
39. Die Constitution der verschiedenen Naphtazine bezw. die Bildung aus Nitrosonaphtylamin und Naphtylamin ist trotz der Versuche von O. Fischer und A. Junck[4]) noch nicht vollständig aufgeklärt.

VI. Sauerstoff- und stickstoffhaltige Ringe.

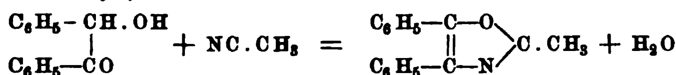


[1]) Gazz. chim. ital. 23 (2), 549. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 3085. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 274, 331. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 183.

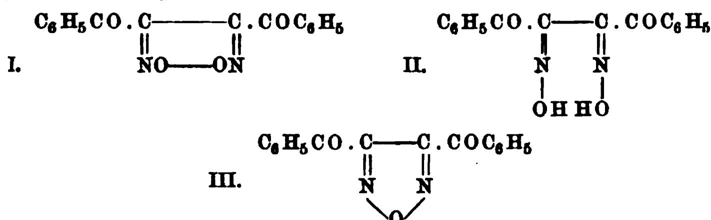
1. Von diesen fünfgliedrigen Ringen wurde das dem Schema 1 entsprechende Methylisoxazolonimid durch Erhitzen des Cyanacetoxims von P. L. Burns[1]) gewonnen:



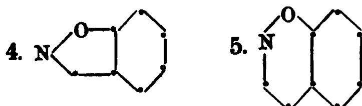
2. Aus Nitrilen und Benzoin entstehen nach F. R. Japp und T. S. Murray[2]) Oxazole, z. B.:



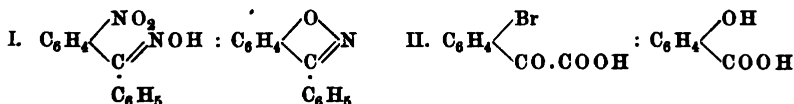
3. Die als innere Anhydride der Dioxime anzusehenden Azoxazole (III) entstehen, wie oben bei dem Capitel „Reductionen" schon besprochen wurde, leicht aus den Dioximen (II), die den Superoxyden (I) entsprechen, z. B.[3]):



Von bicyklischen Combinationen seien erwähnt:



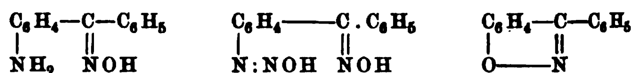
4. Indoxazenkörper entstehen bekanntlich nach V. Meyer[4]) aus o-halogensubstituirten Benzophenonoximen, auch aus (I)-o-Nitrobenzophenonoxim, dagegen ist (II)-o-Brombenzoylameisensäure nicht in Indoxazolcarbonsäure überführbar, sondern zerfällt in Salicylsäure:



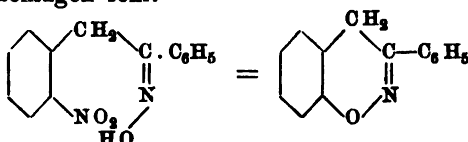
Bei der Diazotirung des o-Amidobenzophenonoxims entsteht α-Phenylindoxazen[5]):

---

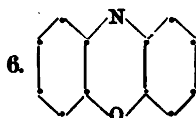
[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 105. — [2]) Chem. News 67, 107. — [3]) A. Angeli, Gazz. chim. ital. 23 (2), 21. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1250. — [5]) F. v. Meyenburg, l. c., S. 1657.



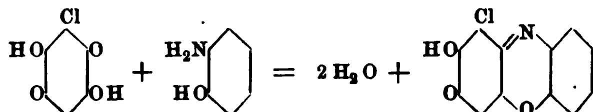
5. Versuche von O. List[1]), das Nitrodesoxybenzoinoxim durch Abspaltung der Nitrogruppe, zu dem doppelten Sechsring zu condensiren, schlugen fehl:



da die Nitrogruppe zu fest sitzt.

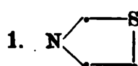


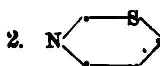
6. Synthesen von Oxazinderivaten führten F. Kehrmann und J. Messinger[2]) durch Condensation von o-Amidophenol mit Oxychinonen aus, z. B.:

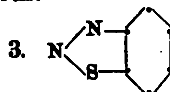


VII. Schwefel- und stickstoffhaltige Ringe.

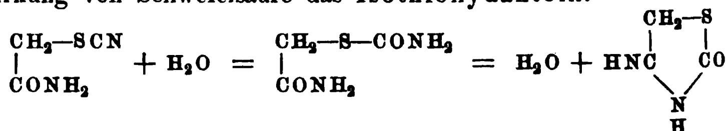
Von diesen erscheinen nur erwähnenswerth:





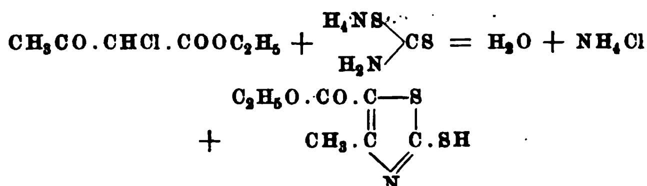


1. A. Miolati[3]) gewann aus Sulfocyanacetamid durch Einwirkung von Schwefelsäure das Isothiohydantoin:

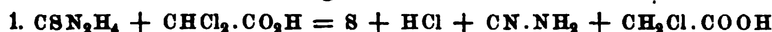


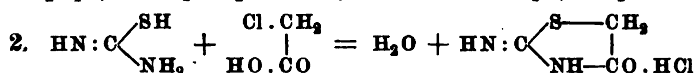
und aus Chloracetessigester und Ammoniumsulfocarbonat den Ester der Methylmercaptothioazolcarbonsäure:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26. 2452. — [2]) l. c., S. 2375; s. Theer- und Farbenchemie. — [3]) Gazz. chim. ital. 23 (1), 90, 575.



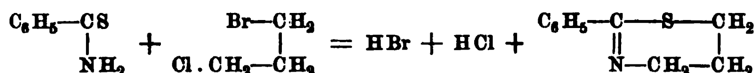
Nach A. E. Dixon[1]) reagirt Dichloressigsäure mit Thioharnstoff im Sinne der Gleichung:



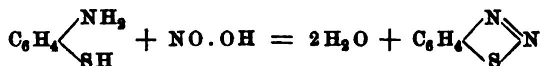


A. Salamon[2]) erwähnt als neue Darstellungsweise der Thiazoline die Ueberführung von Oxazolinen in die ersteren durch Phosphorpentasulfid.

Penthiazoline erhielt G. Pincus[3]) aus Trimethylenchlorbromid und Thiamiden:

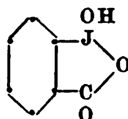


3. Die Diazosulfide sind von P. Jacobson[4]) ausführlich studirt worden. Er erhielt u. A. Phenyldiazosulfid aus o-Amidothiophenol und salpetriger Säure:



VIII. Jodhaltige Ringe.

Ob Jod als Ringglied auftreten kann, ist noch nicht sicher bewiesen, da P. Askenasy und V. Meyer[5]) nach ihren Studien noch im Zweifel sind, ob der Jodosobenzoësäure die Formel:



zuerkannt werden darf.

[1]) Journ. chem. soc. 63, 815. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1321. — [3]) l. c., S. 1077. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 277, 218. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1354.

Von den **„Gruppenreagentien"**[1]) ist nur wenig Neues zu erzählen.

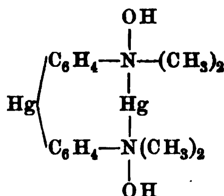
Die Pikrinsäure, deren Verbindungen mit gewissen Kohlenwasserstoffen bekanntlich charakteristisch sind, vermag auch, wie R. v. Gödicke[2]) fand, mit Phenolen und Ketonen Molekularverbindungen einzugehen, in welchen meist das Verhältnifs 1:1 oder auch, z. B. bei Phenol selbst, 1:2 Pikrinsäure obwaltet. Pyrogallol und Phloroglucin geben keine Verbindungen, wohl aber die Homologen des Pyrogallols. Von den Ketonen scheinen es meist die Orthoverbindungen zu sein, welche Verbindungen liefern.

Für die organischen Basen giebt es bekanntlich einige Gruppenreagentien.

Im abgelaufenen Jahre studirte A. B. Prescott[3]) die Jodquecksilbersalze, die er nicht für einfache Doppelsalze hält, sondern für Salze einer complexen Säure, in der das Jod mehrwerthig ist.

H. Levy[4]) untersuchte die Jodwismuthverbindungen des Hexamethylenamins und empfiehlt dieselbe wegen ihrer grofsen Beständigkeit, ihrer charakteristischen Eigenschaften und der Einfachheit ihrer Darstellung zum Nachweis des Hexamethylenamins. Vielleicht lassen sie sich auch für andere neuere Basen verwenden.

Mercurammoniumbasen, die vom Dimethylanilin abstammen, hat L. Pesci[5]), dargestellt, z. B.:



W. Schlömann[6]) stellt die Regel auf, dafs Metaphosphorsäure ein specifisches Fällungsagens für primäre Aminbasen und Diamine sei, dafs dagegen secundäre und tertiäre Amine nicht von Metaphosphorsäure gefällt werden.

Den Unterschied in der Wirkung von Fehling'scher Lösung und von ammoniakalischer Kupferlösung haben H. Strache und S. Iritzer[7]) gelegentlich der Oxydation von Säurehydraziden constatirt und meinen, dafs die Hydrazide nur durch erstere verseift würden, worauf Oxydation des Phenylhydrazins eintrete. Bei dieser Gelegenheit sei auch auf die Phenylhydrazinverbindungen mit

---

[1]) Vergl. Jahrb. 1892, S. 210. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 3042. — [3]) Americ. chem. Journ. **14**, 606. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. **278**, 57. — [5]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 2 (1), 433. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1020. — [7]) Monatshefte f. Chem. **14**, 33.

Metallsalzen der Magnesiumgruppe hingewiesen, welche H. Schjerning[1]) dargestellt hat:

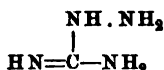


$$R(C_6H_5N_2H_3)_2SO_4 + H_2O \,.\, R = Zn, Cd, Ni, Co, Mn, Fe.$$

In der „Bülow'schen Reaction"[2]) kann man nach H. von Pechmann[3]) als Oxydationsmittel Amylnitrit verwenden, mit dem man das Hydrazon unter Zusatz von Aether oder Ligroin erwärmt.

In Bezug auf die „Pyrazolinreaction" theilt L. Knorr[4]) eine Notiz mit, nach welcher Pyrazoline und Pyrazole (letztere nach Einwirkung von Alkohol und Natrium) erkannt werden können an der fuchsinrothen bis blauen Färbung, die die concentrirte schwefelsaure Lösung mit einem Tropfen Natriumnitrit oder Natriumbichromatlösung erzeugt.

Schliefslich sei noch ein Ersatz des Phenylhydrazins in Bezug auf die Reaction mit Zuckerarten erwähnt. A. Herzfeld und H. Wolff[5]) haben beobachtet, dafs das von J. Thiele entdeckte Amidoguanidin



mit Zuckerarten schön krystallisirte Verbindungen liefert. Das Glucoseamidguanidinchlorid bildet warzenförmig gruppirte rhombische Krystalle, die unter Zersetzung bei 162° schmelzen, $[\alpha]_D = -8{,}94$.

Wie im Vorjahre sollen nun noch die wichtigsten Verbindungen aus den verschiedenen Körperclassen im Folgenden erwähnt werden, soweit dieselben nicht schon in einem der vorhergehenden Capitel untergebracht worden sind. Mit Rücksicht auf den geringen, mir noch zur Verfügung stehenden Raum werde ich von einer detaillirten Classification absehen und nur I. Kohlenwasserstoffe, II. Halogenverbindungen, III. Sauerstoffverbindungen, IV. Stickstoffverbindungen, V. Schwefelverbindungen, VI. die Phosphor- und die übrigen Elemente enthaltenden Körper zusammenfassen.

I. Kohlenwasserstoffe.

Die Systematisirung derselben wird man mit Anlehnung an die neue Nomenclatur fortan wohl so vorzunehmen haben, dafs man die gesättigten und ungesättigten acyklischen (aliphatischen) voranstellt und an diese die gesättigten und ungesättigten cyklischen anreiht und hier mit der Zahl der Ringglieder fortschreitet. In analoger

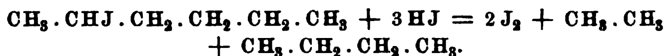
---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 80. — [2]) Vergl. Jahrb. 1892, S. 211. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1045. — [4]) l. c., S. 100. — [5]) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie 1893, S. 743.

Weise sollen auch die übrigen soeben erwähnten Körperclassen systematisirt werden.

Ueber die Köhnlein'sche Synthese der Paraffine machte L. Meyer [1]) neuere Beobachtungen.

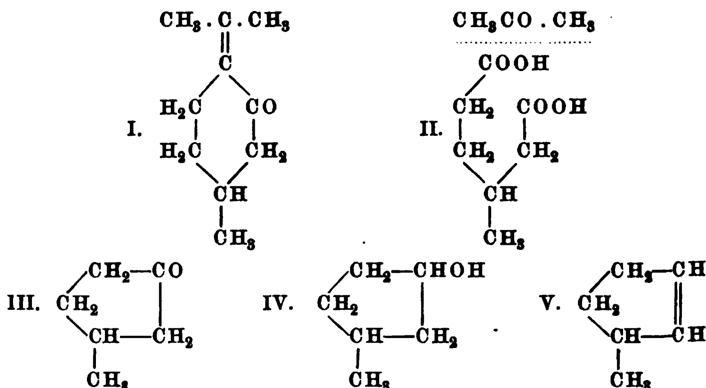
Nach Köhnlein soll Propyljodid durch Aluminiumchlorid in Propan übergeführt werden. Die Ausbeute beträgt 75 Proc. Andere Jodide werden gespalten, so liefert das aus Mannit entstehende Hexyljodid Aethan und Butan:



$$CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3 + 3HJ = 2J_2 + CH_3.CH_3 + CH_3.CH_2.CH_2.CH_3.$$

Vielleicht giebt diese Reaction ein Mittel, um den Ort des Jodes und damit die Atomverkettung secundärer Alkohole zu bestimmen.

Das α-Methylpentamethylen (V) hat F. W. Semmler [2]) gewonnen, indem er dem Alkohol (IV) Wasser entzog. Den Alkohol erhielt er durch Reduction des Ketons (III). Letzteres stellt die Muttersubstanz des Pulegons [3]) (I) dar, welches bei der Oxydation Aceton und Methyladipinsäure (II) liefert, die in das Keton (III) übergeführt werden konnte:



Die Hydrobenzole sind schon oben aufgeführt (S. 157).

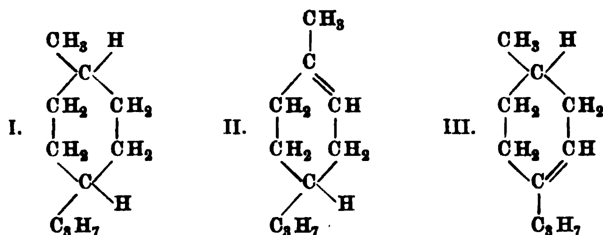
Das Hexahydrotoluol soll nach L. Maquenne [4]) mit dem gesättigten Kohlenwasserstoff C_7H_{14} aus Perseït [5]), Harzöl und Petroleum identisch sein.

---

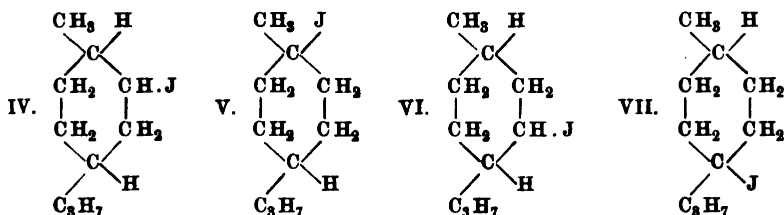
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2070. — [2]) l. c., S. 774. — [3]) Das Pulegon ist eine von E. Beckmann und M. Pleifsner (Liebig's Ann. 262, 1) im Poleiöl aufgefundene Campherart. Das genannte Oel ist ein Surrogat des Pfefferminzöls und stammt von verschiedenen nahe verwandten Labiaten: Mentha pulegium, Pulegium micranthum etc. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 9, 129. — [5]) Vergl. Jahrb. 1892, S. 218.

Von den ungesättigten Derivaten des Cyklohexans nehmen diejenigen das gröfste Interesse in Anspruch, welche in Beziehung stehen zu den Terpenen und Camphern.

A. v. Baeyer[1]) hat mit dem Studium der Monosubstitutionsproducte des Hexahydrocymols (I) begonnen. Von diesem leiten sich das Carvomenthen (II) und das Menthen (III) ab:



Carvomenthen entsteht aus dem secundären und tertiären Carvomenthol (IV, V), resp. den Jodderivaten, Menthen dagegen aus dem secundären und tertiären Menthol (VI, VII).



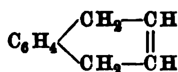
Die Gewinnung der tertiären Jodderivate (V, VII) gründet sich darauf, dafs die Addition von Jodwasserstoff beim Menthen und Carvomenthen im umgekehrten Sinne erfolgt, wie die Abspaltung von Jodwasserstoff aus den Jodiden des Menthens (VI) und des Carvomenthols (IV).

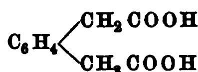
Von den Substituten des Benzols seien die Tertiärbutyltoluole erwähnt, die E. Nölting[2]) mit Rücksicht auf den Zusammenhang mit dem künstlichen Moschus[3]) untersuchte, und das Hexylbenzol (Methylbutylbenzol), welches A. Brochet[4]) aus Hexylen und Benzol erhielt.

Mit den reducirten Naphtalinderivaten beschäftigt sich schon seit längerer Zeit E. Bamberger, der im letzten Jahre seine Studien auf das Dihydronaphtalin ausgedehnt hat[5]). Letzteres enthält die additionellen Wasserstoffatome in Parastellung und liefert bei der Oxydation o-Phenylendiessigsäure:

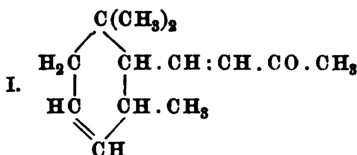
---

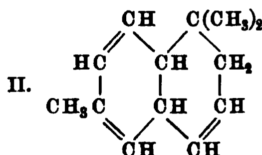
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 820. — [2]) Chem.-Ztg. 17, 169. — [3]) Vergl. Jahrb. 1891, S. 174. — [4]) Compt. rend. 117, 115. — [5]) E. Bamberger und W. Lodter, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1833.





Zu den interessantesten hydrirten Naphtalinabkömmlingen aber gehört das „Ionen“ (II), welches aus dem veilchenähnlich riechenden „Ionon“ (I) entsteht:



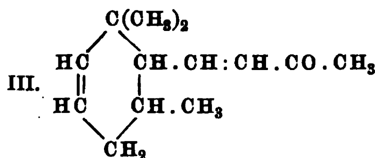


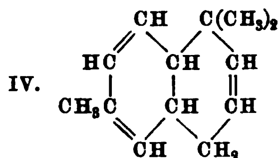
Das Ionon (I) aber ist ein Umwandlungsproduct des Pseudoionons, eines Ketons, welches T. Tiemann und P. Krüger[1]) aus Citral und Aceton erhielten:



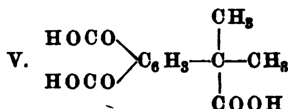
Citral: $CH_3.CH.(CH_3).CH_2.CH:CH.C(CH_3):CH.COH$

Isomer mit dem Ionon (I) ist das „Iron“ (III), welches als der Riechstoff des Veilchens erkannt wurde und welches in den Kohlenwasserstoff (IV): Iren übergeht:

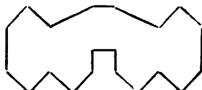




Die beiden Kohlenwasserstoffe (II und IV) liefern als Endproduct der Oxydation dieselbe Ioniregentricarbonsäure:



Von den complicirten Kohlenwasserstoffen sei noch das Picen erwähnt, welches nach E. Bamberger und F. Chattaway[2]) als β-β-Dinaphtylenäthylen aufgefafst werden mufs und vermuthlich dem Formelskelett:



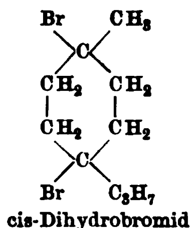
entspricht.

---

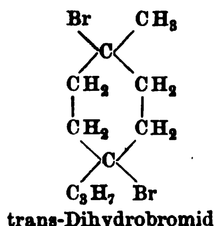
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2692. — [2]) l. c., S. 1751.

II. Halogenverbindungen.

Unter diesen fesseln unsere Aufmerksamkeit in erster Linie die der Terpenreihe, die nun endlich mit Berücksichtigung der stereochemischen Verhältnisse studirt worden sind. Kein Geringerer als A. v. Baeyer hat, gestützt auf seine zahlreichen Erfahrungen an den Hexahydrobenzoldicarbonsäuren, nunmehr die Ortsbestimmungen in der Terpenreihe [1]) mit Erfolg in Angriff genommen, nachdem bekanntlich jahrelang durch andere Forscher, insbesondere den unermüdlichen Wallach [2]) und seine Schüler, ein riesiges Präparatenmaterial gesammelt und studirt worden war. Die „Cis- und Trans"-Isomerie läfst sich nun in der That bei den Terpenen deutlich verfolgen [3]):



cis-Dihydrobromid



trans-Dihydrobromid

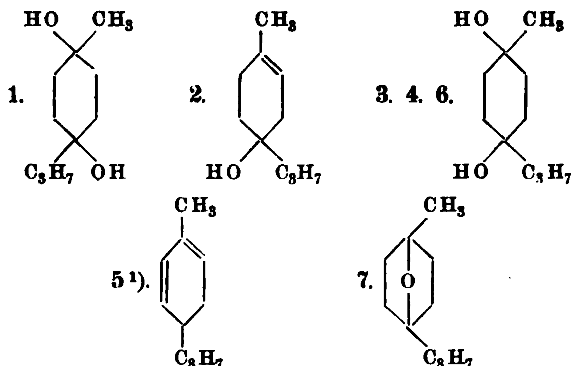
Die Transformen entsprechen dem Zustande gröfserer Stabilität. Ihre Bildung findet immer statt, wenn man in der Wärme operirt. Folgende Tabelle, welche so angeordnet ist, dafs das folgende Glied immer mehr von der cis-Verbindung liefert als das vorhergehende, giebt eine Vorstellung von der grofsen Verschiedenheit im Verhalten der einzelnen Verbindungen beim Operiren mit Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte:

		Dihydrobromid	
		cis	trans
1. trans-Terpin	+ HBr	—	fast ausschliefslich
2. Terpineol kryst.	+ „	—	„ „
3. cis-Terpinhydrat	+ „	—	„ „
4. cis-Terpin	+ „	wenig	viel
5. Limonen	+ „	„	„
6. cis-Terpin	+ PBr$_3$	etwa die	Hälfte
7. Cineol	+ HBr	gröfstentheils	wenig

---

[1]) Vergl. Jahrb. 1892, S. 216. — [2]) 1893: Liebig's Ann. d. Chem. 275, 103, 110, 145; 276, 296; 277, 105, 154; 278, 1. — [3]) A. v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 820, 2267, 2558, 2862.

Die Formeln sind die folgenden:



Interessante Fluorverbindungen hat F. Swarts[2]) beschrieben:

Fluorchloroform	$CHFCl_2$	Sdp.	14,5°
Fluorchlorbrommethan	$CFClBr$	„	38°

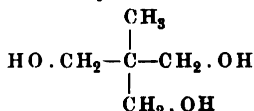
Von den Jodverbindungen sind namentlich die Beziehungen zu den Jodosokörpern[3]) von Interesse, deren Studium von V. Meyer einerseits und von C. Willgerodt andererseits fortgesetzt wurde. In der folgenden Classe wird hiervon noch die Rede sein.

III. Sauerstoffhaltige Verbindungen.

1. Alkohole.

Den vierten primären Amylalkohol, $(CH_3)_3 . C . CH_2OH$, hat L. Tissier[4]) aus dem Trimethylacetylchlorid und aus dem Chlortetramethylmethan, $(CH_3)_3 . C . CH_2Cl$, gewonnen. Ein neuer Fettalkohol, der im Thierreich vorkommt, ist der aus der Larve von Psylla Alni (einer auf Erlen nistenden Blattlaus) gewonnene Psyllostearylalkohol, $C_{33}H_{65}OH$[5]).

Das Pentaglycerin (Methyltrimethylolmethan) gewann H. Hosäus[6]) aus Propionaldehyd und Formaldehyd:



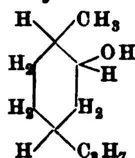
$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
| \\
HO . CH_2-C-CH_2 . OH \\
| \\
CH_2 . OH
\end{array}
$$

Von den cyklischen Gebilden sei das Tetrahydrocarveol erwähnt, welches isomer ist mit dem Menthol und nach

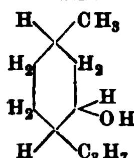
[1]) O. Wallach, l. c. **24**, 1565; **26**, 3076. — [2]) Acad. Roy. de Belg. [3] **24**, 474; **26**, 102. Ref.: Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 781, 782. — [3]) Vergl. Jahrb. 1892, S. 107. — — [4]) Ann. chim. phys. [6] **29**, 321; vergl. oben S. 148 (Umlagerungen). — [5]) E. E. Sundwick, Chem.-Ztg. **17**, 425. — [6]) Liebig's Ann. d. Chem. **276**, 75.

A. v. Baeyer[1]) nach Orangeblüthen riecht, während das Menthol bekanntlich Pfefferminzgeruch besitzt:

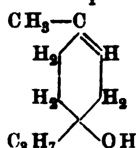
Tetrahydrocarveol



Menthol



Ferner hat A. v. Baeyer[2]) nachgewiesen, dafs dem krystallisirten Terpineol von Schimmel und Comp. die folgende Formel zukommt:



2. Aether.

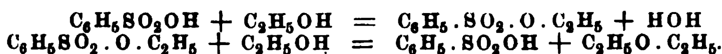
Die Spaltung von Aether zu Alkohol und Alkylhaloid durch Halogenwasserstoff vollzieht sich im Sinne der Gleichung:



$$2\,X—O—Y + HCl = X—OH + YCl + Y—OH + XCl$$

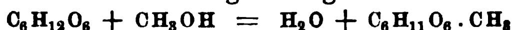
nach W. Lippert[3]) so, dafs bei gemischten Aethern das Halogen sich mit dem kleineren der beiden Radicale vereinigt, bei zwei- und dreiwerthigen mit dem einwerthigen Radical.

Den Aethyläther und seine Homologen stellt Fr. Krafft[4]) vermittelst aromatischer Sulfosäuren dar:



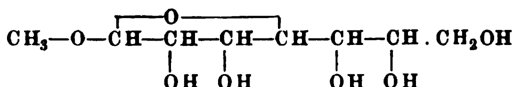
$$C_6H_5SO_2OH + C_2H_5OH = C_6H_5.SO_2.O.C_2H_5 + HOH$$
$$C_6H_5SO_2.O.C_2H_5 + C_2H_5OH = C_6H_5.SO_2OH + C_2H_5O.C_2H_5.$$

Die zu den Aethern zu rechnenden Glycoside sind neuerdings von E. Fischer[5]) studirt worden. Er methylirt z. B. den Traubenzucker durch den Einflufs von gasförmiger Salzsäure. Das Product:



$$C_6H_{12}O_6 + CH_3OH = H_2O + C_6H_{11}O_6.CH_3$$

ist krystallinisch und reducirt Fehling'sche Lösung nicht, kochendes Alkali und Phenylhydrazin wirken auch nicht ein. Dagegen spalten Invertin oder verdünnte Säuren beim Kochen in die Componenten. Der Geschmack ist theils süfs (Traubenzucker-Arabinosemethyl), theils beifsend und bitter (Taubenzuckerbenzoyl). Dem Methylglucosid wird als wahrscheinlichste Formel der Ausdruck[6]):

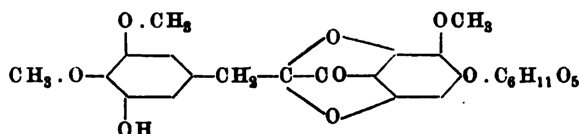


zuerkannt.

---

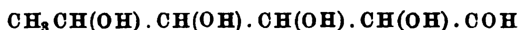
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 823; vergl. O. Wallach, Liebig's Ann. d. Chem. 277, 105. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2558. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 276, 148. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2829. — [5]) l. c., S. 2400; vergl. Jahrb. 1891, S. 145. —. [6]) Vergl. L. Marchlewski, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2928.

Ein complicirtes Glucosid ist das der Veilchenwurzel, welches G. de Laire und F. Tiemann [1]) als Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$, bezeichnen. Die ausführlichen Studien der genannten Forscher lassen die Constitution als dem folgenden Formelbilde entsprechend erkennen:



3. Aldehyde.

Von diesen erscheint nur die Chinovose als besonders bemerkenswerther Repräsentant, deren Structur von E. Fischer und C. Liebermann [2]) durch die Formel

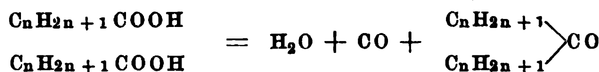


$$CH_3CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).COH$$

wiedergegeben wird. Sie ist also mit der Rhamnose und Fucose stereoisomer, und es gewinnt den Anschein, als seien diese normalen Methyl-Pentosen im Pflanzenreiche ebenso zahlreich vorhanden, wie die Hexosen, aus denen sie durch partielle Reduction entstehen können. Der Chinovit wurde als der Aethyläther des obigen Aldehydalkohols erkannt.

4. Ketone.

Die Darstellung derselben aus einbasischen Säuren mittelst Phosphorpentoxyd liefert nach F. St. Kipping [3]) namentlich bei den höheren Fettsäuren gute Ausbeute:



$$\begin{matrix} C_nH_{2n+1}COOH \\ C_nH_{2n+1}COOH \end{matrix} = H_2O + CO + \begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix} \!\!> CO$$

Auch gemischte Ketone können so erzeugt werden.

Die 1, 3-Diketone wurden von J. U. Nef [4]) und von L. Claisen [5]) näher untersucht. Letzterer hat namentlich durch die Umsetzungen der Salze mit Benzoylchlorid erkannt, dafs sich die Alkalisalze wie Abkömmlinge der Form I

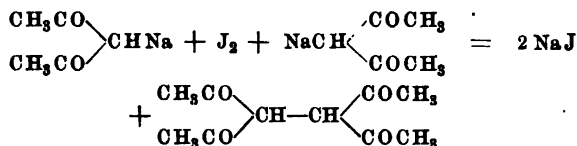


verhalten, während die Salze des monobenzoylirten Productes mit einer zweiten Molekel Benzoylchlorid wie Derivate der hydroxylhaltigen Form II reagiren. J. U. Nef glaubt den Beweis erbracht zu haben, dafs die 1, 3-Diketone selbst hydroxylhaltig seien.

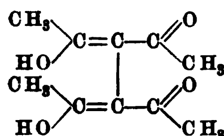
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2010. — [2]) l. c., S. 2415. — [3]) Chem. News 67, 117. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 277, 59. — [5]) l. c., S. 162.

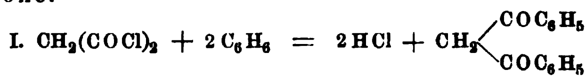
Ein interessantes Tetraketon ist das Tetracetyläthan, welches C. U. Zanetti[1]) aus Natriumacetylaceton und Jod erhalten hat. Es schmilzt bei 187°:

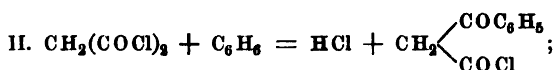


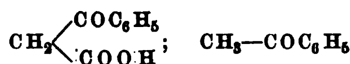
Denselben (?) Körper mit dem Schmelzpunkt 191,2° hat J. P. Mulliken[2]) bei der Elektrolyse von Acetylaceton erhalten. Er giebt ihm, den er als schwache Säure beschreibt, die Formel:



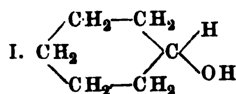
Mittelst Malonylchlorid, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid erhielten A. Béhal und V. Auger[3]) Di- und Monoketone:

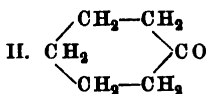


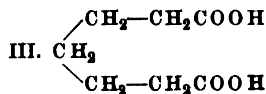




Von cyklischen Ketonen hat A. v. Baeyer[4]) das Ketohexamethylen (II) durch Oxydation des zugehörigen Alkohols [Cyklohexanol (I)] erhalten:

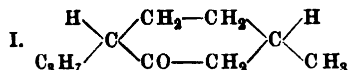


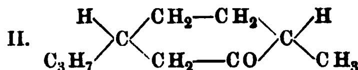




und als identisch mit dem aus Pimelinsäure (III) erhältlichen befunden.

Das Ketohexamethylen entspricht dem Menthon (I) resp. Tetrahydrocarvol (II)[5]):





[1]) Gazz. chim. ital. 23 (2), 249. — [2]) Americ. Chem. Journ. 15, 523. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 9, 362, 696. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 278, 100. — [5]) O. Wallach, l. c., S. 106 und A. v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 824.

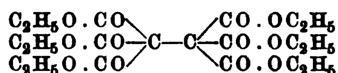
Ueber die Constitution des Camphers ist trotz eifriger Fortsetzung der diesbezüglichen Studien [1]) noch keine sichere Entscheidung erbracht worden.

5. Säuren und Derivate.

Hier ist in erster Linie der Synthese auf elektrolytischem Wege zu gedenken, welche A. C. Brown und J. Walker [2]) nach dem Schema:

$2\,C_2H_5O\,.\,CO\,.\,R''\,.\,COO-$[3]) $= C_2H_5O\,.\,CO\,.\,R''\,.\,R''\,.\,COOC_2H_5 + 2\,CO_2$

zur Darstellung von den verschieden symmetrisch substituirten Bernsteinsäuren etc. verwendeten. S. P. Mulliken [4]) hat Derivate von vier- und sechsbasischen Säuren auf diesem Wege erhalten, worunter der bei 101° schmelzende Aethanhexasäureester



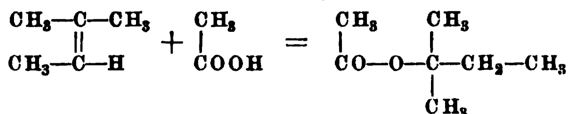
besonders interessant erscheint.

---

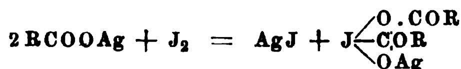
1) J. Walker, Journ. chem. soc. 61, 1088; Ber. d. d. chem. Ges. 26, 458, 600; Chem. News 67, 129.
H. E. Armstrong und F. S. Kipping, Chem. News 66, 313; Journ. chem. soc. 63, 75.
F. S. Kipping und W. J. Pope, Chem. News 67, 80, 263; Journ. chem. soc. 63, 548, 603.
U. Alrisi, Reale Accad. dei Lincei [5] 1, 444; Gazz. chim. ital. 23 (1), 332.
G. Oddo, Gazz. chim. ital. 23 (1), 70, 300; (2) 85; Reale Accad. dei Lincei [5] 1, 444.
P. Cazeneuve, Bull. soc. chim. [3] 9, 88, 90; Compt. rend. 116, 148.
A. Angeli, Reale Accad. dei Lincei [5] 1, 441; Gazz. chim. ital. 23 (1), 140.
A. Haller, Compt. rend. 116, 121.
O. Manasse, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 241.
W. Königs und A. Eppens, l. c. 26, 810.
L. Claisen und O. Manasse, Liebig's Ann. d. Chem. 274, 71; Ber. d. d. chem. Ges. 26, 752, 1173.
C. Friedel und A. Combes, Bull. soc. chim. [3] 9, 5.
W. Königs und J. Hörlin, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 811, 2337.
W. Thiel, l. c., S. 922.
A. Étard, Compt. rend. 116, 436, 1136.
W. H. Perkin jun., Chem. News 67, 236.
J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1097.
S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, Rec. trav. chim. 12, 12 ff.
H. Rupe und C. Maull, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1200.
K. Auwers und H. Schnell, l. c., S. 1517.
O. Aschan, l. c., S. 1639.
O. Wallach, Liebig's Ann. d. Chem. 275, 143.
Guerbet, Bull. soc. chim. [3] 9, 561.
Haarmann und Reimer, Patentbl. 14, 769.
G. Massol, Bull. soc. chim. [3] 9, 719.
Muttelet, Bull. soc. chim. [3] 9, 18.
J. Bredt, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 3047.

2) Liebig's Ann. d. Chem. 274, 41. — 3) Als freies Ion gedacht. — 4) Americ. chem. Journ. 15, 523.

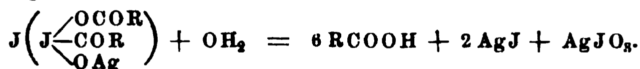
Durch Anwendung von Chlorzink hat J. Kondakoff[1]) aus Essigsäure und Trimethyläthylen, sowie Iobutylen und Tetramethyläthylen tertiäre Säureester erhalten, z. B.:



Den „Abbau von fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen" erreichte A. Simonini[2]) durch Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der Säuren. Er klärte den Vorgang dahin auf, dafs merkwürdige Zwischenproducte, die mit Petroläther extrahirbar sind, entstehen:



Beim Erhitzen zerfallen diese Verbindungen in Kohlensäure, Jodsilber und Ester R.COO.R. Wasser zersetzt sie im Sinne der Gleichung:



Wie sie reducirt werden, ist schon oben (S. 174) angeführt worden.

Das Jod wird auch in den Jodosoverbindungen als dreiwerthig angenommen.

Im letzten Jahre sind genauere Mittheilungen erfolgt über das Jodosobenzol[3]). Dasselbe kann nach der Gleichung:



in Jodobenzol übergeführt werden.

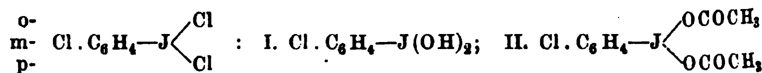
Aus Jodosobenzoësäure erzeugt Kaliumpermanganat Jodobenzoësäure[4]):



Die Jodosobenzoësäure entstand aus o-Jodbenzoësäure beim Nitriren, während unter analogen Bedingungen m- und p-Jodbenzoësäure glatt nitrirt wurden. Neuerdings ist es indefs H. Gümbel[5]) gelungen, auch eine Nitrojodbenzoësäure zu erhalten. Verschiedene Jodidchloride hat C. Willgerodt[6]) durch Behandeln mit Natronlauge in die entsprechenden Jodosobasen (I) übergeführt:

---

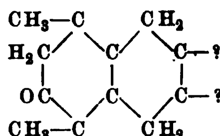
[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 739; Journ. f. prakt. Chem. [2] **48**, 467. — [2]) Monatshefte f. Chem. **14**, 81. — [3]) C. Willgerodt, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1307; P. Askenasy und V. Meyer, l. c., S. 1354. — [4]) C. Hartmann und V. Meyer, l. c., S. 1727. — [5]) l. c., S. 2473. — [6]) l. c., S. 1947.



von welchen die Essigsäureverbindungen (II) dargestellt wurden.

6. Ehe wir zu den stickstoffhaltigen Verbindungen übergehen, müssen wir der Gerechtigkeit wegen noch auf einige Arbeiten hinweisen, die zwar die endgültige Aufklärung der Constitution der betreffenden Stoffe noch nicht erbracht haben, durch welche indefs Fortschritte in der Erkenntnifs erzielt worden sind. Wegen der Unsicherheit, die noch in Bezug auf die Deutung der studirten Reactionen herrschen, eignen sich die Arbeiten nicht zu einem Referate, wie es dem Charakter dieses Buches entsprechen würde. Es sei daher lediglich angeführt, dafs viel gearbeitet wurde über das

Santonin, welches als ein Derivat eines hydrirten Ketonaphtalins erscheint [1]):



J. Herzig hat seine Studien über das Quercetin [2]) fortgesetzt; E. Schenck und L. Marchlewski [3]) haben sich mit dem Datiscin beschäftigt; C. Tauret [4]), A. Béchamp [5]) und E. Bourquelot [6]) bearbeiteten das Inulin und die Inulose und P. C. Plugge [7]) wies nach, dafs das Cerberin (aus dem Samen von Cerbera odollam Gaertn.) ein Glucosid mit Phenolgruppen ist und ebenso wie Tanghinin und Theretin zu den stickstofffreien Giften gehört. Seine physiologische Wirkung ähnelt der des Digitalins, ohne deren Nachtheile zu haben.

IV. Stickstoffhaltige Verbindungen.

Wir beginnen mit den Ammoniakderivaten, und zwar jenen, welche den Stickstoff nicht als Ringglied enthalten.

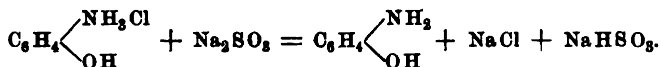
W. Vaubel [8]) hat eine gröfsere Reihe von Versuchen mitgetheilt über die Gehaltsbestimmung der Alkylaniline. Die

---

[1]) J. Klein, Arch. d. Pharm. 230, 449, 675; 231, 213; Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3317; 26, 411, 982, 2506.
G. Grassi-Cristaldi, Reale Accad. dei Lincei [5] 1, 234, 255; Gazz. chim. ital. 23 (1), 58, 65.
S. Cannizzaro, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 786, 2311.
A. Andreocci, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1373.
[2]) Monatshefte f. Chem. 14, 39 ff.; s. auch Theer- und Farbenchemie. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 277, 261. — [4]) Compt. rend. 116, 514. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 9, 212. — [6]) Compt. rend. 116, 1143. — [7]) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxicologie 4, 1; Arch. d. Pharm. 231, 10. — [8]) Chem. Ztg. 17; s. auch Theer- und Farbenchemie.

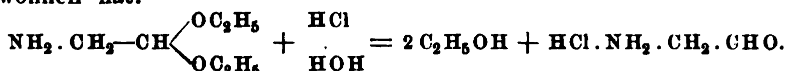
primären Basen werden durch die Diazotirung und Kuppelung mit R-Salz (Reverdin und de la Harpe) bestimmt, die secundären durch Acetylirung, wobei W. Vaubel empfiehlt, das Essigsäureanhydrid mit Xylol zu verdünnen.

Zur Isolirung von Amidophenolen, die sich bekanntlich leicht oxydiren, aus ihren Salzen mit Säuren empfehlen A. Lumière und A. Seyewetz[1]) das Natriumsulfit:



Sie erhielten so die als photographische Entwickler wichtig gewordenen Stoffe Amidophenol (1, 4, 5), Diamidophenol (1, 2, 4) und Triamidophenol (1, 2, 4, 6) als ganz weifse Fällungen.

Ein sehr interessanter und ungemein reactionsfähiger Körper ist das Amidoacetaldehyd (Aethanalamin), welchen E. Fischer[2]) in der Form von Salzen durch Verseifung des Amidoacetats gewonnen hat:



Durch Alkylirung der Amidoacetate entstehen Salze[3]), die mit denen des Muscarins möglicherweise identisch sind.

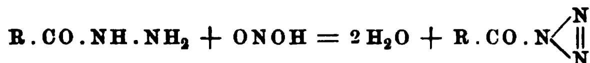
Die Darstellung von Säureamiden gelingt nach A. Verley[4]) mit meist 80 Proc. Ausbeute, wenn man die Natron- oder Kalisalze der Säure mit dem Chlorhydrat der Base, welche man einführen will, destillirt:



Das Hydrazin und seine Derivate sind durch Th. Curtius[5]) weiter studirt worden, wobei primäre und secundäre Säurederivate dargestellt wurden:

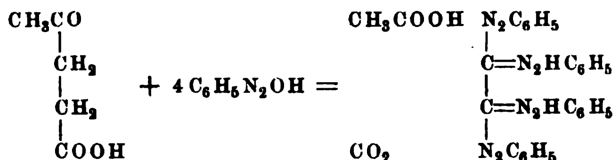
Erstere reagiren mit salpetriger Säure meist nach der Gleichung:



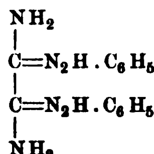
Letztere verhalten sich wie eine Säure. Der Verwendung des Hydrazins zur Ringschliefsung wurde schon oben (S. 191) gedacht.

Das Diformacyl — Krystalle, welche wie Methylviolett aussehen — haben E. Bamberger und F. Kuhlemann[6]) aus Lävulinsäure (I), Acetondiessigsäure und aus Tartrazin dargestellt[7]):

[1]) Compt. rend. 116, 1202. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 92; vergl. 27, 169. — [3]) l. c., S. 464. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 9, 690. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 403. — [6]) l. c., S. 2979. — [7]) Ueber Formacylverbindungen s. Jahrb. 2 (1892), 444 f.



Bei der Reduction mit Schwefelammonium liefert der Körper „Diamidrazon“ neben Anilin:

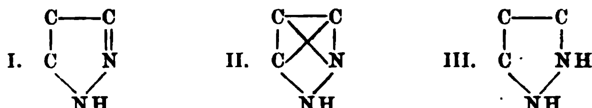


Jene Verbindungen, welche Stickstoff als Ringglied enthalten, sind, soweit es sich um die Entstehung des Ringes oder um dessen Spaltung handelt, schon oben (S. 189 ff.) erwähnt worden. Es sollen hier noch einige Arbeiten angeführt werden, welche das Verhalten der betreffenden Gebilde gegen Reagentien betreffen.

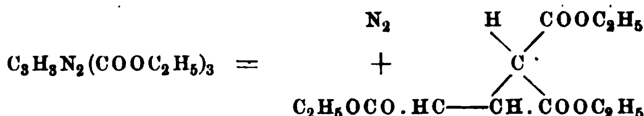
Von den Pyrazolinderivaten (I) giebt E. Buchner[1]) folgende Reactionen an: die Silbersalze der Pyrazolincarbonsäuren zerfallen beim Erhitzen in Kohlensäure, Silber, Pyrazol und etwas Blausäure.

Durch gemäſsigte Oxydation werden die Säuren leicht in Pyrazol-(II)derivate übergeführt. Brom führt die Ester gleichfalls in Pyrazolkörper über.

Natriumamalgam reducirt zu Pyrazolidinkörper (III):



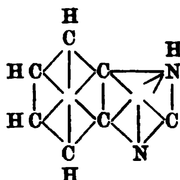
Die Pyrazolincarbonsäureester zerfallen beim Erhitzen in Stickstoff- und Trimethylentricarbonsäureester;



E. Bamberger[2]) veröffentlichte eine gröſsere Studie über die Imidazole, bei welcher er die Ansicht auf ihre Richtigkeit prüfte, daſs, wie in den sechsgliedrigen, so auch in den fünfgliedrigen Ringen centrische Anordnung der Valenzen vorhanden sei:

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 273, 214 ff. — [2]) l. c., S. 267 ff., 373.



Das Stickstoffatom der Imidogruppe wird als fünfwerthig betrachtet im Gegensatz zum zweiten dreiwerthigen. Letzteres bestimmt die Basicität, während das erstere keine Addenden aufzunehmen vermag. Auf die Kritik, die Bamberger an den Einwänden von Ciamician und Hinsberg übt, kann hier nur hingewiesen werden.

In Bezug auf das Chinolin und Isochinolin seien die zahlreichen Derivate hervorgehoben, welche A. Claus[1]) und seine Schüler neu dargestellt haben.

Sehr viel ist im verflossenen Jahre weiter gearbeitet worden über die Derivate des Ammoniaks bezw. Pyridins und Chinolins, welche pflanzlichen Ursprungs sind. Da der Raum mir hier nicht gestattet, alle Arbeiten nach Gebühr zu würdigen, so seien hier die in Betracht kommenden Pflanzenbasen, von denen ja zudem auch in anderen Abschnitten dieses Buches[2]) die Rede sein wird, in alphabetischer Ordnung aufgeführt.

Aconitin. Ein Isomeres desselben haben W. R. Dunstan und E. F. Harrison[3]) unter dem Namen Isoaconitin (Napellin) beschrieben, welches vom Aconitin, mit dem es zusammen vorkommt, durch die gröſsere Löslichkeit in Aether getrennt wird.

Atropin. E. Merck[4]) berichtet über die Beziehungen zwischen diesem, Apoatropin und Belladonin. O. Hesse[5]) studirte das Apoatropin und die Spaltungsbasen, E. Schmidt[6]) die Acetylverbindungen.

Chinin. Von diesem beschrieb W. H. Skraup[7]) einige Umwandlungen: Nichin, Pseudonichin, Pseudochinin und neue Isomere der Jodäthylverbindungen[8]) (vergl. die Polemik mit E. Lippmann und F. Fleiſsner[9]). Alkylderivate der Chininsäure haben A. Claus und F. Stöhr[10]) dargestellt.

Cinchonin. Zur Kenntniſs desselben haben M. Freund und W. Rosenstein[11]), W. Königs[12]) (Oxydationsproducte des Apocinchens), O. Hesse[13]) (Umlagerungen) beigetragen.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 426; 48, 135 ff., 253 ff. — [2]) Vergl. „Pharmaceutische Chemie". — [3]) Chem. News 67, 106. — [4]) Separatbericht, Darmstadt. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 277, 290. — [6]) Apotheker-Ztg. 8, 106. — [7]) Monatshefte f. Chem. 14, 428. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1968 (mit Konek v. Norwall). — [9]) Monatshefte f. Chem. 14, 553. — [10]) Liebig's Ann. d. Chem. 276, 267. — [11]) l. c. 277, 277. — [12]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 713. — [13]) Liebig's Ann. d. Chem. 276, 88; vergl. E. Lippmann und F. Fleiſsner, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2005.

Coniin. Die Discussion über Ladenburg's Theorie der Isomerie[1]) ist in meinem „Handbuch der Stereochemie" von P. Walden ausführlich referirt.

Corydalin, $C_{22}H_{27}NO_4$, und andere in der Wurzel von Corydalis cava (Schwgg.) enthaltene Alkaloide haben M. Freund und W. Josephi[2]) studirt.

Granatolin, $C_9H_{17}NO$, und die Beziehungen seiner Derivate zum Tropin, $C_8H_{15}NO$, haben G. Ciamician und P. Silber[3]) aufgeklärt.

Hydrastin. Sowohl E. Schmidt[4]) als M. Freund[5]) haben ihre Studien fortgesetzt (vergl. Jahrb. 1892, S. 231). Ersterer folgert aus seinen Forschungen, dafs dem Hydrastin die Formel

zukommt.

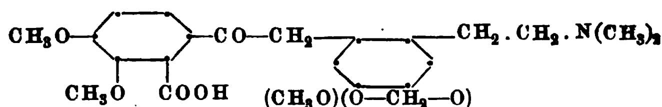
Hyoscin ist von O. Hesse[6]), Hyoscyamin und Pseudohyoscyamin von E. Merck[7]) näher charakterisirt worden.

Morphin. Für dieses stellt G. N. Vis[8]) die folgende Formel auf, in der die Stellung der Hydroxylgruppe am Benzolkern noch unentschieden ist:

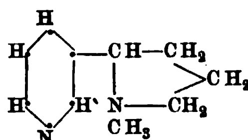
Narceïn. Dasselbe hat nach M. Freund und G. B. Frankforter[9]) die Formel $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$ und die Constitution, in der die Stellen der eingeklammerten Gruppen noch zweifelhaft sind:

---

[1]) Jahrb. 1892, S. 119. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 277, 1. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2738. — [4]) Arch. d. Pharm. 231, 541. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2488. — [6]) Liebig's Ann. d. Chem. 277, 304. — [7]) Separatbericht, Darmstadt. — [8]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 584. — [9]) Liebig's Ann. d. Chem. 277, 20.



Nicotin. Ueber dieses Alkaloid hat A. Pinner[1]) sich nunmehr dahin ausgesprochen, dafs die Constitution durch die Formel

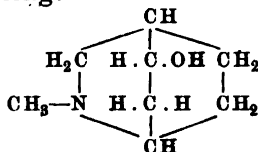


auszudrücken sei, worüber sich eine lebhafte Discussion mit J. Blau[2]) und A. Etard[3]) entsponnen hat.

Sparteïn. An der Aufklärung seiner Constitution arbeitet J. B. Ahrens[4]).

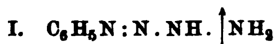
Strychnin. J. Tafel[5]) hat seine Studien fortgesetzt und sich der Oxydation der Base mit Salpetersäure zugewendet.

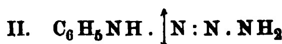
Tropin. Für die von Ladenburg[6]) bestrittene Richtigkeit der Formel von Merling:



bringt J. F. Eykman[7]) einen auf refractometrische Bestimmungen gegründeten Beweis.

Ehe wir die Ammoniakderivate verlassen, wollen wir noch auf die Spaltungen von Stickstoffketten, welche Th. Curtius[8]) beobachtet hat, hinweisen. Nach ihm spaltet sich die folgende Verbindung (in ihren tautomeren Zuständen formulirt) im Sinne der Pfeile I: Hauptreaction, II: Nebenreaction:

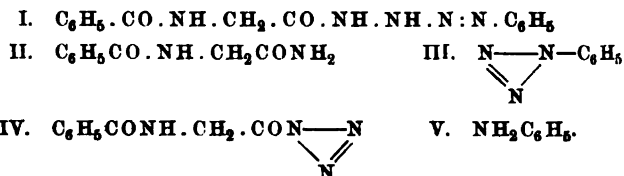




Aus Diamid und Diazobenzol entsteht derselbe Zwischenkörper, von dem Th. Curtius das Derivat „s-Phenylhippurylbuzylen“ (I) aus Hippurylhydrazin und Diazobenzolsulfat dargestellt hat. Dasselbe spaltet sich hauptsächlich in Hippuramid (II) und Diazobenzolimid (III), in geringerer Menge in Diazohippuramid (IV) und Anilin (V):

---

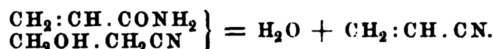
[1]) Arch. f. Pharm. **231**, 378; Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 290, 765, 2135. — [2]) l. c., S. 628, 1029. — [3]) Compt. rend. **117**, 170, 278. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 3035. — [5]) l. c., S. 333. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1060. — [7]) l. c., S. 1400. — [8]) l. c. **26**, 1263.



Eine zusammenhängende Orientirung über die durch die Arbeiten von **Thiele**, **Markwald**, **Balbiano**, **Andreocci**, **Bladin**, v. **Pechmann** und **Curtius** in den letzten Jahren stark vermehrten stickstofffreien Verbindungen hat F. **Förster** in der „Naturwissenschaftlichen Rundschau“ [1]) erscheinen lassen.

2. Von den Cyan- und Isocyanabkömmlingen haben wir nichts besonderes Neues zu vermelden.

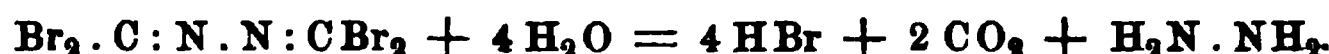
Moureau [2]) hat das Acrylnitril = Vinylcyanid = Propennitril aus Acrylamid (I) und aus Hydracrylsäurenitril (II) durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd erhalten:



$$\left.\begin{matrix} CH_2:CH.CONH_2 \\ CH_2OH.CH_2CN \end{matrix}\right\} = H_2O + CH_2:CH.CN.$$

Es ist eine farblose, schwach nach Blausäure riechende Flüssigkeit.

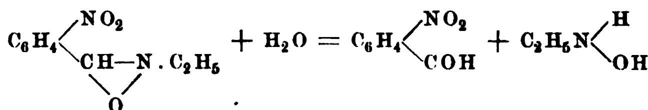
J. **Thiele** [3]) erhielt das Isocyantetrabromid (Tetrabromformalazin) in Form von bei 42° schmelzenden Prismen durch Bromirung des Hydrazotetrazols (Reductionsproduct des auf S. 193 erwähnten Azotetrazols). Durch Wasser wird der Körper im Sinne folgender Gleichung gespalten:



$$Br_2.C:N.N:CBr_2 + 4H_2O = 4HBr + 2CO_2 + H_2N.NH_2.$$

Aetzende Alkalien liefern eine Verbindung, die wahrscheinlich Isocyanoxyd, O:C:N.N:CO, oder ein Polymeres desselben darstellt.

3. Von den Hydroxylaminderivaten, die wir meist schon oben abgehandelt haben, sei hier noch die Darstellung freier β-Monoalkylderivate erwähnt, welche C. **Kjellin** [4]) durch die „Beckmann'sche Umlagerung“ erhalten hat, z. B.:

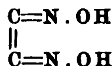


Ferner sei hier hingewiesen auf die Habilitationsschrift von R. **Scholl** [5]), welche eine „Entwickelungsgeschichte“ und „einen kritisch-experimentellen Vergleich der Theorie über die Natur der sogenannten Knallsäure und ihrer Derivate“ enthält. Der Genannte

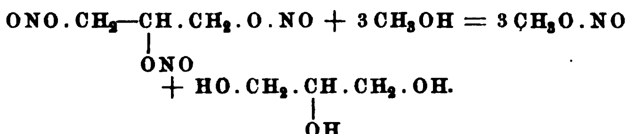
---

1) 8, 105. — 2) Bull. soc. chim. [3] 9, 424. — 3) Ber. d. d. chem. Ges. 26. 2645. — 4) l. c., S. 2377. — 5) Zürich 1893.

schliefst sich der Ansicht Steiner's an, nach welcher die Knallsäure Dioximidoäthylen ist:

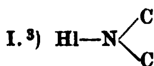
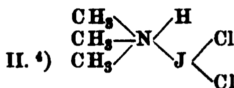


4. Ester der salpetrigen Säure erhielt G. Bertoni[1]) durch Umsetzung von Glycerintrinitrit mit den Alkoholen, eine Reaction, die sich zum Vorlesungsexperiment eignet:



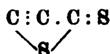
5. Unter den Derivaten der Salpetersäure, die meist schon oben bei den Nitrirungen (S. 167) aufgeführt worden, erscheint das Dinitromethan, $NO_2 . CH_2 . NO_2$, besonders bemerkenswerth, welches R. Duden[2]) als ein höchst unbeständiges Oel von eigenthümlich säuerlichem Geruch durch vorsichtige Zerlegung seiner Kaliumverbindung gewonnen hat.

6. Stickstoffhalogenverbindungen sind mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Erwähnt seien die Typen:

I.[3])  II.[4]) 

V. Schwefel-(Selen-)haltige Verbindungen.

Ein neues Kohlenstoffsulfid beschreibt B. v. Lengyel[5]). Dasselbe besitzt die Structur:

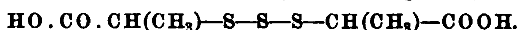


und wird als Tricarboniumdisulfid bezeichnet. Es wurde erhalten, indem der elektrische Flammenbogen in lebhaft siedendem Schwefelkohlenstoff erzeugt wurde. Der ausgeschiedene Schwefel wird durch Kupferspäne entfernt. Die Substanz stellt eine tiefrothe Flüssigkeit dar, die sich leicht (bei 100 bis 120° unter Explosion) zu einer schwarzen festen Modification polymerisirt.

---

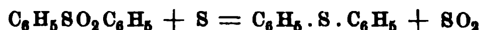
[1]) Arch. science phys. Genève 15, 1. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 3003. — [3]) Th. Seliwanow, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 423; A. Berg, Compt. rend. 116, 887; F. Lengfeld und J. Stieglitz, Americ. chem. Journ. 15, 215, 504. — [4]) A. Pictet und G. Krafft, Arch. sciences phys. Genève [3] 29, 459. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2960.

Aus Schwefelwasserstoff und Brenztraubensäure hat J. M. Lovén[1]) die Trithiodilactylsäure (Fp. 95°) erhalten:

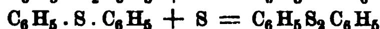


$$HO.CO.CH(CH_3)-S-S-S-CH(CH_3)-COOH.$$

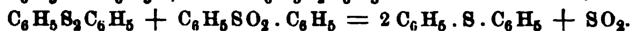
Das Diphenylsulfid und Diphenylselenid gewannen F. Krafft und W. Vorster[2]) aus dem Diphenylsulfon durch Erwärmen mit Schwefel, bezw. Selen nach den Gleichungen:



$$C_6H_5SO_2C_6H_5 + S = C_6H_5.S.C_6H_5 + SO_2$$



$$C_6H_5.S.C_6H_5 + S = C_6H_5S_2C_6H_5$$



$$C_6H_5S_2C_6H_5 + C_6H_5SO_2.C_6H_5 = 2\,C_6H_5.S.C_6H_5 + SO_2.$$

Das Sulfurylchlorid liefsen unter Zuhülfenahme von Aluminiumchlorid A. Töhl und O. Eberhard[3]) auf aromatische Kohlenwasserstoffe und auf Thiophen einwirken. Es entstehen in wechselnden Mengen Chlorderivate, Sulfone und im letzten Falle Trichlordithiënyl, $C_8H_3Cl_3S_2$.

Die ausgedehnte Verwendbarkeit des Thionylchlorides, $SOCl_2$, zur Darstellung von Sauerstoff-Schwefel-Stickstoffverbindungen hat seit einigen Jahren A. Michaëlis[4]) mit seinen Schülern studirt. Dabei wurde im Allgemeinen der Satz bestätigt gefunden: „Die primären Amine der aliphatischen und aromatischen Reihe sind dadurch charakterisirt, dafs sich in ihnen die beiden an Stickstoff gebundenen Radicale leicht durch Thionyl ersetzen lassen.“

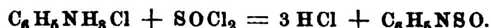
Aliphatische Amine reagiren nach der Gleichung:



$$SOCl_2 + 3\,AkNH_2 = AkN:SO + 2\,Ak.NH_3Cl.$$

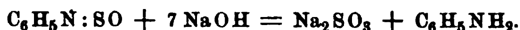
Wasser spaltet dieselben in SO_2 und Amin. Die Salze der Amine reagiren nicht.

Aromatische Amine liefern in Benzollösung:



$$C_6H_5NH_3Cl + SOCl_2 = 3\,HCl + C_6H_5NSO.$$

Alkali spaltet:



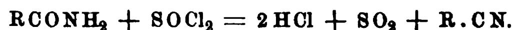
$$C_6H_5N:SO + 7\,NaOH = Na_2SO_3 + C_6H_5NH_2.$$

Benzylamin giebt kein Thionylamin, sondern Benzaldehyd, Benzylaminchlorhydrat und $N_2H_2S_2$ (?).

Thionylamine entstehen ferner aus Cl-, Br-, J-, F-, NO_2-Derivaten, aus Benzidin, Tolidin, Amidostilben u. ä., nicht aus Amidophenolen und Amidobenzoësäuren.

Thionylanilin läfst sich zu Farbstoffen condensiren, z. B. mit Diphenylamin.

Säureamide liefern Nitrile:

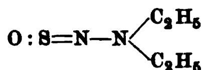


$$RCONH_2 + SOCl_2 = 2\,HCl + SO_2 + R.CN.$$

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 173. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2813. — [3]) l. c., S. 2940, 2945. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 274, 173 ff., 200 ff., 312 ff.; Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2162 ff.

Diäthylhydrazin liefert das durch Wasser zersetzbare Product:



$$O:S{=}N{-}N\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$$

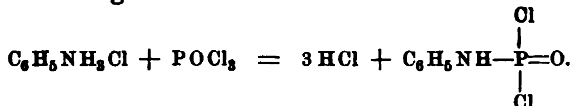
VI. Phosphorverbindungen.

Während die primären aromatischen Basen mit Phosphoroxychlorid die sehr beständigen Derivate der Orthophosphorsäure bilden, von denen neuerdings mehrere durch P. Rudert[1]) dargestellt worden sind:



$$POCl_3 + 6\,NH_2C_6H_5 = 3\,C_6H_5NH_3Cl + O{:}P(NHC_6H_5)_3,$$

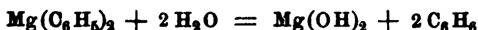
lassen sich als Zwischenproducte die Oxydichlorphosphine erhalten, wenn man nach A. Michaëlis und G. Schulze[2]) vom salzsauren Salz der Base ausgeht:



$$C_6H_5NH_3Cl + POCl_3 = 3\,HCl + C_6H_5NH{-}P(Cl)_2{=}O.$$

VII. Metallorganische Verbindungen.

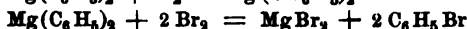
Magnesiumalkyle, die zuerst 1890 von Löhr dargestellt worden waren, hat H. Fleck[3]) näher untersucht. Sie unterscheiden sich von den entsprechenden Zink- und Quecksilberverbindungen durch ihre Unschmelzbarkeit, Nichtflüchtigkeit und Unlöslichkeit in gewöhnlichen Lösungsmitteln. Neu sind namentlich die aromatischen Derivate. Magnesiumdiphenyl (graue, selbstentzündliche Masse) zersetzt sich in folgenden Weisen:



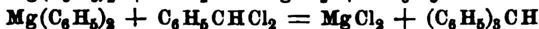
$$Mg(C_6H_5)_2 + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + 2\,C_6H_6$$



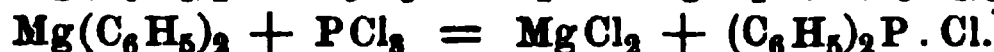
$$Mg(C_6H_5)_2 + O_2 = Mg(OC_6H_5)_2$$



$$Mg(C_6H_5)_2 + 2\,Br_2 = MgBr_2 + 2\,C_6H_5Br$$



$$Mg(C_6H_5)_2 + C_6H_5CHCl_2 = MgCl_2 + (C_6H_5)_3CH$$



$$Mg(C_6H_5)_2 + PCl_3 = MgCl_2 + (C_6H_5)_2P.Cl.$$

Zinkchloriddoppelverbindungen liefern nach J. Kondakow[4]) jene Aethylenkohlenwasserstoffe, welche bei einer doppelten Bindung ein tertiäres Kohlenstoffatom besitzen. Die Verbindungen, z. B. $C_5H_{10}.2\,ZnCl_2$, spielen eine bis jetzt nicht aufgeklärte Rolle bei den Synthesen mittelst Chlorzink.

Aluminiumchlorid ebenso wie wasserfreies Eisenchlorid verbinden sich bekanntlich mit aromatischen Ketonen. G. Perrier[5])

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 565. — [2]) l. c., S. 2937. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 276, 129. — [4]) Journ. russ.-phys.-chem. Ges. 25, 345. — [5]) Compt. rend. 116, 1140, 1298.

fand, dafs auch Aether (I), Phenole, Phenolketone (II) und Säurechloride (III) die gleiche Verbindbarkeit zeigen:



I. $(C_6H_5CO.OC_6H_5).AlCl_3$; II. $(C_6H_5COC_{10}H_6OH).AlCl_3$;
III. $(C_6H_5COCl).AlCl_3$.

Auf den vorstehenden Blättern habe ich ein Bild von den wichtigsten Ergebnissen zu entrollen versucht, welche die Forschung auf dem Gebiete der organischen Chemie im Jahre 1893 geliefert hat. Ich bin mir wohl bewufst, dafs Vieles hätte noch aufgenommen, Anderes ausführlicher besprochen werden sollen. Ich denke aber doch, der geehrte Leser, der sich bisher von mir hat führen lassen, wird nicht zu scharf mit mir ins Gericht gehen, wenn er aus der folgenden kleinen Statistik ersieht, dafs es galt, nicht weniger als ungefähr 1200 Arbeiten von etwa 10000 Seiten Umfang in die vorstehenden 116 Seiten einzuzwängen. Abgesehen von den kleineren Notizen, die ich der Chemiker-Zeitung, den Chemical News, den Referaten des chemischen Centralblattes, Dissertationen und Akademieberichten entnahm, enthielten die bedeutenderen Zeitschriften im abgelaufenen Berichtsjahre die folgenden Zahlen von Originalabhandlungen aus dem Gebiete der organischen Chemie:

Annalen (Liebig's)	126	Nummern	mit	1825	Seiten
Ann. chim. phys.	11	„	„	465	„
Americ. chem. Journ.	24	„	„	340	„
Ber. d. d. chem. Ges.	528	„	„	2886	„
Bull. soc. chim.	63	„	„	316	„
Compt. rend.	69	„	„	169	„
Gazz. chim. ital.	73	„	„	844	„
Journ. f. prakt. Chemie	74	„	„	939	„
Journ. russ. phys.-chem. Ges.	21	„	„	282	„
Journ. soc. of London	56	„	„	561	„
Monatshefte f. Chemie	43	„	„	439	„
Recueil des travaux etc.	4	„	„	77	„
	1092	Nummern	mit	9143	Seiten.

Physiologische Chemie.

Von

F. Röhmann.

Am 17. December 1893 waren es 400 Jahre, dafs Philippus Aureolus Theophrastus Paracelsus Bombastus von Hohenheim zu Einsiedeln in der Schweiz geboren wurde. Er starb zu Salzbrunn am 24. September 1541.

Paracelsus[1]) war ein Arzt, der die Chemie seiner Zeit praktisch und theoretisch beherrschte. Er betrachtet sie neben der Philosophie, Astronomie und Physik als eine der „vier Säulen" der medicinischen Theorie. Seine Vorstellungen von der Zusammensetzung des thierischen Körpers waren zwar unvollkommen genug. Wie jede andere Substanz bestände er aus einem Princip, das da brennt, Sulphur, das da raucht, Mercurius, das zu Asche wird, Sal. Die wesentliche Bedeutung seiner Lehren liegt aber darin, dafs er Heilkunde und Chemie in eine innige Verbindung zu bringen versuchte. Das Kranksein des menschlichen Organismus beruhe auf Scheidung oder Disharmonie der drei denselben zusammensetzenden Grundbestandtheile, die Heilung auf Wiederherstellung der richtigen Mischung. Frühzeitig genug wurde also die Bedeutung der Chemie für die Erforschung der Vorgänge im gesunden und kranken Organismus erkannt. Wenn dem gegenüber die Erfolge, deren sich die physiologische Chemie heutigen Tages rühmen kann, anscheinend nur geringe sind, so liegt dies im Wesentlichen an der Entwicklung der Chemie selbst. Erst in neuester Zeit gelingt es dieser, die Structur der den Physiologen interessirenden Substanzen des Thierkörpers aufzudecken und werden durch die Entwicklung der theoretischen Chemie neue, für die Physiologie fruchtbare Methoden geschaffen.

---

[1]) Siehe H. Kopp, Beiträge zur Geschichte der Chemie 3, 129, 1875, Braunschweig.

Von den im thierischen Organismus enthaltenen Stoffen fanden die Eiweifskörper im letzten Jahre nur eine geringe Bearbeitung.

John W. Pickering[1]) studirte die Färbungen, welche man erhält, wenn man anstatt wie bei der Biuretprobe Natronlauge und Kupfersulfat die Salze des Nickels und Kobalts bei Gegenwart von Kaliumcarbonat oder Tetramethylammoniumhydroxyd zu den Lösungen der Eiweifskörper und verwandter Stoffe hinzufügt.

Ferd. Klug[2]) benutzt zur quantitativen Bestimmung von Eiweifs die Biuretreaction und bestimmt den Eiweifsgehalt mit Hülfe des Glan'schen Spectrophotometers.

Der Aufklärung der Structur der Einweifskörper dient eine Versuchsreihe von N. v. Lorenz[3]). Er behandelte verschiedene Eiweifskörper nach der Zeisel'schen Methode der Methoxylbestimmung und fand, dafs gewisse animalische Eiweifskörper Reste von der Form $O - C_n H_{2n+1}$ enthalten, aus denen das Alkoholradical durch Jodwasserstoffsäure abgespalten werden kann, dafs dagegen andere Körper wie das Caseïn und Nucleïn einen solchen Rest nicht enthalten.

Ebenfalls für die Kenntnifs der Structur der im Eiweifs enthaltenen nicht aromatischen Radicale von Werth sind die Untersuchungen von E. Schulze[4]), A. Likiernik[5]) und Bernhard Gmelin[6]) über das Leucin. Letzteres ist nicht, wie man bisher glaubte, α-Amidocapronsäure, sondern α-Amidoisobutylessigsäure, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH_2)COOH$.

Eines der ersten Spaltungsproducte des Eiweifses, eine Albumose, gelang es Hugo Schrötter[7]) krystallisirt darzustellen. Er kocht 100 g Witte'sches Pepton mit Methylalkohol aus, löst unter Zusatz von wenig Schwefelsäure, läfst mit 200 g Zinkstaub und etwa 300 g Schwefelsäure unter vorübergehendem Erwärmen einen Tag stehen und filtrirt. Das Filtrat wird mit einem geringen Ueberschufs von Aetzbaryt versetzt, vom schwefelsauren Baryt und Zinkoxyd abfiltrirt, Kohlensäure eingeleitet und zum Syrup abgedampft. Derselbe wird im Vacuum über Schwefelsäure völlig eingetrocknet und mit Methylalkohol in der Wärme extrahirt. Nach dem Erkalten wird die methylalkoholische Lösung filtrirt, eingeengt und mit absolutem Aether gefällt. Die ausgefällte Albumose wird abgesaugt und mit Aether gewaschen, dann mit wenig absolutem Aethylalkohol übergossen und wiederholt mit etwa 15 procentiger, absolut-alkoholischer Salzsäure einige Zeit bei 40 bis 60° C. digerirt. Es wird vom ungelösten abfiltrirt, die Lösung im Vacuum stark

---

1) The journ. of physiol. (1893) 14, 347. — 2) C. f. Physiol. (1893) 7, 227. — 3) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 17, 457. — 4) Ber. d. chem. Ges. (1893) 26, 56. — 5) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 17, 512. — 6) Ibid. (1893) 18, 21. — 7) Monatshefte f. Chem. (1893) 14, 612.

eingeengt und mit absolutem Aether gefällt. Die Fällung wird abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet. Dieses Chlorhydrat ist dem Glutinpepton Paal's[1]) sehr ähnlich. Zur Entfernung der Salzsäure wird die Lösung mit schwefelsaurem Silber und das Filtrat mit Baryt genau ausgefällt. Das so erhaltene Product wird mit heifsem Methylalkohol behandelt; beim Erkalten schied sich ein weifses, krystallinisches Pulver ab, welches die Biuretreaction gab und in seinem Verhalten mit der Protalbumose übereinstimmte. Dieselbe hatte die Zusammensetzung $C_{50,7} H_{6,5} N_{16,9} S_{1,1}$ Asche $_{0,43}$ [2]). Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Gefriermethode ergab Zahlen zwischen 587 bis 714. — Schrötter beschreibt aufserdem die Darstellung von Benzoesäureestern der Albumose. Bei der Benzoylirung entstand ein Niederschlag, der neben einem krystallinischen, schwefelhaltigen Derivate der Albumose noch zwei schwefelfreie enthielt.

Beiträge zur Kenntnifs der Albumosen und Peptone liefert auch W. Kühne[3]). Er weist es gegenüber den auf unzulänglichen Beobachtungen beruhenden Zweifeln Pekelharing's[4]) nach, dafs es möglich ist, albumosenfreie Peptone darzustellen.

Kühne untersuchte auch einige Bacterienproducte, die man bisher in die Gruppe der Albumosen gestellt hatte, z. B. das Tuberculinum Kochii. Er spricht bei dieser Gelegenheit die Vermuthung aus, dafs die Albumosenreactionen, welche dieses Präparat und ähnliche „Toxalbumine" zeigen, von dem Nährboden, auf welchem die Tuberkelbacillen gezüchtet wurden, herrühren könnte. In der That finden nun neuerdings Ludwig Brieger und Georg Cohn[5]), dafs das specifische Gift der Tetanusbacillen kein eigentlicher Eiweifsstoff, also kein „Toxalbumin" ist.

Neue, den Eiweifskörpern verwandte Stoffe erhielt Carl Th. Mörner[6]) aus der Krystalllinse des Auges, und zwar einen unlöslichen Körper „Albumoid" und zwei lösliche Substanzen, das „α- und β-Krystallin".

Das bisher nur aus dem Nackenbande dargestellte Elastin gewinnt Hugo Schwarz[7]) aus der elastischen Substanz der Blutgefäfse, und zwar der Aorta.

Die Aorta vom Rinde wird mit Pepsinsalzsäure behandelt, der unverdaute Rest mit dünner Sodalösung und Wasser gewaschen und mit Wasser ausgekocht. Die so erhaltene Masse wird bei 100° C. getrocknet, zerstofsen und noch einmal dem obigen Verfahren unterworfen. Da ihr auch jetzt noch ein dem Reticulin Siegfried's[8])

---

[1]) Dies. Jahrbuch (1892) 2, 237. — [2]) Die Zahlen bedeuten Procente; das Deficit an 100 ist Sauerstoff. — [3]) Zeitschr. f. Biologie (1893) 29 (N. F. 11), 1 und 308. — [4]) C. f. Physiol. (1893) 7, 43. — [5]) Zeitschr. f. Hygiene (1893) 15, 1. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 18, 61. — [7]) Ibid. 487. — [8]) Dies. Jahrbuch 2 (1892), 237.

ähnlicher Eiweifskörper anhaftet, wird sie mit Wasser gründlich gekocht und 24 Stunden mit 5procentiger Salzsäure in der Kälte behandelt; hierauf wird sie mit Wasser gewaschen, mit Alkohol entwässert und mit Aether entfettet. Das so dargestellte Elastin, $C_{53,95} H_{7,03} N_{16,67} S_{0,38}$ $Asche_{0,72}$ [1]), verliert beim Kochen mit verdünnter Kalilauge seinen Schwefel vollkommen, ohne dafs sich merkwürdigerweise seine Eigenschaften ändern.

Bei der Spaltung mit gespannten Wasserdämpfen entstehen aus dem Elastin Hemielastin (Protelastose) und Elastinpepton (Deuteroelastose); beim Kochen mit Zinn und Salzsäure wurden erhalten: Lysatinin, Tyrosin, Leucin, Glycocoll, aber keine Glutamin- und Asparaginsäure. Das Verhältnifs in der Menge der hydroxylirten zu den nicht hydroxylirten aromatischen Spaltungsproducten beträgt etwa 1:8,6. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Ammoniak, Indol, Scatol, Benzol, Phenol kein Mercaptan.

Die Erforschung der Zusammensetzung der verschiedenen Körpergewebe befindet sich noch in ihren ersten Anfängen. Von dem Protoplasma der Zellen spricht man wie von einem einheitlichen Begriffe, obgleich die verschiedene Function der Zellen in den verschiedenen Organen naturgemäfs auch eine verschiedene chemische Structur ihres Protoplasmas voraussetzt. Dagegen treffen wir in den mit rühmlicher Consequenz fortgesetzten Untersuchungen Kossel's und seiner Schüler auf die ersten Versuche, die Substanz der Kerne in den verschiedenen Organen auch chemisch zu differenziren. A. Kossel und Albert Neumann[2]) stellten Nucleïnsäuren aus verschiedenen Organen dar und fanden, dafs dieselben bei der Spaltung verschiedene Mengen von Nucleïnbasen liefern. Es lieferte Stiersperma 6 Proc. Xanthin, fast 2 Proc. Hypoxanthin, 0,7 Proc. Adenin, dagegen erhielten sie aus der Nucleïnsäure der Thymusdrüse nur Adenin. Sie bezeichnen diese Nucleïnsäure als Adenylsäure und nehmen an, dafs auch die anderen Nucleïnbasen je aus einer entsprechenden Säure entstehen. Es würden also die verschiedenen Kerne verschiedene Nucleïnsäuren enthalten.

Beim Kochen mit Wasser entsteht aus der Adenylsäure neben dem Adenin eine vielleicht mit der Paranucleïnsäure identische Säure, weiterhin die Thyminsäure und beim Kochen mit stärkeren Säuren das krystallisirende Thymin, $C_{23} H_{26} N_8 O_6$.

Auch die von Kossel mitgetheilten Versuche Yoshito Inoko's[3]) zeigen, dafs die verschiedenen Organe sich durch ihren Gehalt an Nucleïnbasen von einander unterscheiden.

---

[1]) Siehe die Anmerkung S. 231. — [2]) Ber. d. chem. Ges. (1893) 26, 2753. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 18, 540.

Auf einem Gehalte an Nucleïn beruht die verschiedene Färbbarkeit, welche der Kern gegenüber dem Protoplasma zeigt. Leon Lilienfeld[1]) demonstrirt dies in der Weise, dafs er in eine Mischung zweier Farbstoffe, z. B. Methylgrün und Säurefuchsin, von denen es feststeht, dafs sie Zellkern und Zellleib verschieden färben, Nucleïnsäure bringt. Dann wählt die Nucleïnsäure sich immer den Kernfarbstoff (Methylgrün) aus und färbt sich im reinen Tone desselben. Bringt man in dieselbe Mischung einen reinen Eiweifskörper, so verbindet sich dieser immer mit dem reinen Zellenfarbstoff, er färbt sich im obigen Gemische roth. Die Nucleïnsäure des Kerns vereinigt sich also stets mit dem basischen, der Eiweifskörper des Zellleibes stets mit dem sauren Farbstoff des Farbengemisches.

Der verschiedene Ton, welchen die Zellkerne bei der Färbung zeigen, rührt davon her, dafs in ihnen die Nucleïnsäure mit wechselnden Mengen von Eiweifs verbunden ist. Während sich die reine Nucleïnsäure blaugrün färbt, färbt sich die Eiweifsverbindung der Nucleïnsäure, das Nucleohiston, grünblau.

Das Nucleohiston wurde von Lilienfeld[2]) aus dem Wasserextract der Leukocyten der Thymusdrüse durch Fällen mit Essigsäure gewonnen. Nach wiederholtem Auflösen in kohlensaurem Natrium, Fällen mit Essigsäure und Reinigen des Niederschlages mit Alkohol und Aether hatte es die constante Zusammensetzung $C_{48,46} H_{7,00} N_{16,86} P_{3,025} S_{0,701}$.

Einen dem Nucleohiston ähnlichen Körper erhielt derselbe Forscher[3]) aus dem Plasma des Blutes, welches durch Zusatz von oxalsaurem Natrium, Pepton oder Histon ungerinnbar gemacht worden war, ebenfalls durch Fällen mit Essigsäure. Der durch Essigsäure erhaltene Niederschlag gerann, nachdem er in einer Spur Alkali gelöst war, bei Zusatz einer geringen Menge von Chlorcalcium im Verlaufe weniger Secunden zu einem festen, den Wandungen des Glases anhaftenden Kuchen, eine Beobachtung, welche einen gewissen Fortschritt in der Lehre von der Blutgerinnung anbahnt. Dieses Nucleoproteïd scheint im Wesentlichen mit dem Fibrinogen Hammarsten's identisch zu sein. Es findet sich in geringer Menge im circulirenden Blute und bildet sich, wie die an bekannte Thatsachen anknüpfenden Beobachtungen Lilienfeld's zeigen, im Zusammenhange mit der Blutgerinnung aus den Kernen der zu Grunde gehenden Leukocyten und den Blutplättchen.

Zellkerne erleiden, wie zahlreiche mikroskopische Beobachtungen zeigen, in den verschiedenen Organen bei ihrer Function mannigfache Veränderungen. Wie findet nun der Ersatz des hierbei verbrauchten Nucleïns statt? Für diese Frage ist es nicht ohne Inter-

---

[1]) Arch. f. Physiologie 1893, S. 391. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 18, 473. — [3]) Arch. f. Physiol. 1893, S. 560.

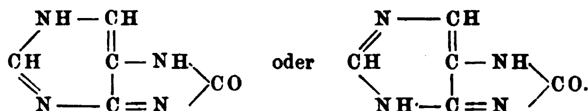
esse, dafs die mit der Nahrung eingeführten Nucleïnstoffe nicht, wie man bisher annahm, den Darmcanal unverändert durchlaufen. Man hatte dies geschlossen aus dem Nucleïngehalte der Fäces und daraus, dafs die Nucleoproteïde bei der Verdauung mit Pepsinsalzsäure unlösliches Nucleïn geben. Nun zeigte aber ein Stoffwechselversuch von Gumlich[1]), dafs bei Fütterung der Nucleïnsäuren der Thymusdrüse die Phosphorsäure im Harn zunimmt. Es mufs also eine Resorption der Nucleïnsäuren stattgefunden haben. Dieselbe erklärt sich leicht durch die von P. M. Popoff[2]) gemachte Beobachtung, nach welcher Nucleïn bei der Pankreasverdauung (schon durch das Alkali?) in erheblicher Menge gelöst, also resorptionsfähig wird. Vielleicht wird aber auch bereits bei der Pepsinverdauung der Nucleoproteïde nicht aller Phosphor in unlösliche Nucleïnsäure übergeführt; zum mindesten bleibt nach den Angaben Salkowski's[3]) vom Caseïn der gröfste Theil des Phosphors in löslichen organischen Verbindungen.

Wie bereits erwähnt, entstehen bei der Zersetzung des Nucleïns Xanthinkörper.

Zur Abscheidung der letzteren benutzt Paul Balke[4]), ausgehend von einer Beobachtung Drechsel's[5]), die Kupferoxydulverbindungen derselben, welche man als voluminöse, weifse Niederschläge erhält, wenn man eine alkalische Lösung der Xanthinkörper mit Hydroxylamin und Fehling'scher Lösung versetzt. [Martin Krüger (Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 18, 356) benutzt als Reductionsmittel Natriumbisulfit und Natriumhyposulfit.] Bei diesen Versuchen fand Paul Balke im Harn neben dem Hypoxanthin einen neuen Xanthinkörper, das „Episarkin“. Seine Angaben werden von Georg Salomon[6]) bestätigt, der einen anscheinend ähnlichen Körper auch aus Schweineharn, Rinderharn und Harn von Kranken mit Leukämie darstellte.

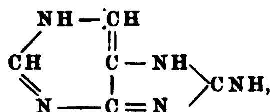
Das Guanin wurde in Kossel's Laboratorium von Carl Wulff[7]), und das Adenin und Hypoxanthin von Martin Krüger[8]) untersucht. Die ausgedehnten Versuche des Letzteren führten zur Erkenntnifs der Constitution des Adenins und Hypoxanthins.

Für das Hypoxanthin ergeben sich zwei Möglichkeiten, entweder ist die Formel

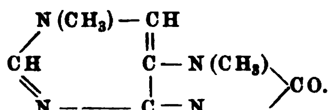


[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 18, 508. — [2]) Ibid. 533. — [3]) C. f. med. Wiss. 1893, Nr. 23. — [4]) Journ. f. pr. Chem. (1893) Nr. 9, 47, 537. — [5]) Ber. d. chem. Ges. (1892) 25, 2454. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 18, 207. — [7]) Ibid. (1893) 17, 468. — [8]) Ibid. (1893) 18, 423; Ber. d. chem. Ges. (1893) 26, 1914.

Nimmt man die erstere als richtig an, so hat das Adenin die Formel



das Dimethylhypoxanthin ist



Aus dem Nucleïn entsteht nach Horbaczewski[1]) im Organismus zum mindesten ein Theil der Harnsäure. Carl Wulff[2]) greift nun die von J. Horbaczewski zum Nachweis der Harnsäure angewendete Methode an; er meint, dafs nicht genügend auf die Trennung von Harnsäure und Xanthin Rücksicht genommen sei. J. Horbaczewski[3]) weist diesen Angriff zurück und beschreibt genauer die zur Trennung von Harnsäure und Xanthinkörpern benutzten Methoden.

Zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure empfiehlt Ignaz Kreidl[4]) eine Methode, welche darauf beruht, dafs man die Harnsäure in schwach alkalischer Lösung mit einem Ueberschufs einer $^1/_{20}$ Normaljodlösung versetzt, eine Zeit lang stehen läfst, hierauf Salzsäure in einer etwas gröfseren Menge als dem zugesetzten Alkali entspricht, hinzufügt und den Jodüberschufs mit Natriumthiosulfat und Stärke zurücktitrirt. — Geelmuyden[5]) bestimmt die Harnsäure im Harn aus dem Stickstoffgehalte des Niederschlages, den man nach der Methode von E. Salkowski-Ludwig durch Fällen des Harnes mit einem Gemisch von ammoniakalischer Silberlösung und Chlormagnesiummischung erhält.

Neben den Nucleoproteïden scheint neuerdings eine andere Gruppe der zusammengesetzten Eiweifskörper das Interesse verschiedener Forscher ziemlich gleichzeitig in erhöhtem Mafse in Anspruch zu nehmen, die Gruppe der Mukoide[6]).

Carl Th. Mörner[7]) fand eine Mucinsubstanz in reichlicher Menge im Hühnereiweifs. Man erhält dieses „Ovomukoid", wenn man Hühnereiweifs unter passendem Essigsäurezusatz erhitzt,

---

[1]) Dies. Jahrbuch (1891) 1, 246. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 17, 634. — [3]) Arch. f. Physiol. 1893, S. 109; Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 18, 341. — [4]) Monatsh. f. Chem. (1893) 14, 109. — [5]) Zeitsch. f. analyt. Chem. (1892) 31, 158. — [6]) S. Jahrbuch 1 (1891), 248. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 18, 525.

die coagulirten Eiweifskörper abfiltrirt, das Filtrat eindampft und mit Alkohol fällt. Das Ovomukoid giebt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in reichlicher Menge eine reducirende Substanz, es enthält 12,65 Proc. N und 2,20 Proc. wesentlich lose gebundenen Schwefel. Die Menge des Ovomukoids beträgt etwa ein Achtel der organischen Trockensubstanz des Hühnereiweifses.

Aus dem Globulin des Blutserums erhielt K. A. H. Mörner[1]) durch Erhitzen mit Wasser einen gummiähnlichen, nicht reducirenden, stickstoffhaltigen Körper, welcher beim Kochen mit Säuren ebenfalls in eine reducirende Substanz, die ein bei 170 bis 172° C. schmelzendes Osazon lieferte, überging.

In einer vorläufigen Mittheilung weist F. Röhmann[2]) darauf hin, dafs die Leber aufser dem Glycogen noch andere Stoffe enthält, welche beim Kochen mit Säuren Quecksilbercyanid in alkalischer Lösung reducirende Substanzen liefern. Im Anschlufs hieran theilt E. Salkowski[3]) mit, dafs er einen derartigen Körper im Wasserextract der Leber beobachtet habe.

Ein Mukoid stellte ferner Carl Th. Mörner[4]) aus der Hornhaut des Auges dar. Diesem Corneamukoid sehr ähnlich ist das Hyalomukoid der Glaskörperflüssigkeit. Die Descemet'sche Haut und die Linsenkapsel enthalten Membranine, Körper, welche eine Mittelstellung zwischen den Mukoiden und Elastinen einnehmen.

Der mucinähnliche Körper der Synovia, das „Synovin", ist nach E. Salkowski[5]) kein Mukoid.

In den Mänteln der Ascidien findet sich ein Kohlehydrat, das Tunicin. Dasselbe wurde neuerdings von E. Winterstein[6]) rein dargestellt. Es gab alle für die pflanzliche Cellulose charakteristischen Reactionen und lieferte beim Kochen mit Säuren einen Zucker, der sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als identisch mit Traubenzucker erwies; neben demselben bildete sich in geringer Menge noch ein anderer, nicht weiter untersuchter Zucker.

Dem Tunicin ähnlich dient bei Krebsen, Insecten, Myriapoden, Würmern, Cephalopoden das Chitin als Gerüstsubstanz. Es unterscheidet sich aber von ersterem durch seinen Stickstoffgehalt; es liefert beim Kochen mit Säuren Glycosamin. Dieses Chitin stellte N. P. Krawkow[7]) aus verschiedenen Thieren dar. Dasselbe

---

[1]) C. f. Physiologie (1893) 7, 581. — [2]) C. f. med. Wiss. 1893, Nr. 51. — [3]) Ibid. Nr. 52. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 18, 213. — [5]) Virch. Arch. (1893) 131, 304. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 18, 43. — [7]) Zeitschr. f. Biologie (1893) 29 (N. F. 11), 177.

zeigte ein wechselndes Verhalten zu Jod, bei manchen Thieren und in gewissen Organen färbte es sich braun, in anderen färbte es sich violett oder auch gar nicht. Hieraus schliefst Krawkow, dafs es verschiedene Chitine giebt, die sich dadurch von einander unterscheiden, dafs sie nicht immer denselben Kohlehydratkern enthalten; es gebe Cellulosechitin, Glycogenchitin und andere. Krawkow weist ferner darauf hin, dafs die Chitingebilde beträchtliche Mengen von Glycogen enthalten. Es scheine, als ob das Chitin aus diesem Körper unter Mitwirkung einer stickstoffhaltigen Gruppe (vielleicht gar der Ammoniakgruppe) gebildet werde. Das Chitin ist ferner in den Chitingebilden nicht frei, sondern befindet sich in einer lockeren chemischen Verbindung mit Proteïnkörpern, aus welchen es unter Einwirkung von schwachen Säuren oder Alkalien abgespalten wird.

Diese letztere Angabe ist nicht ohne ein gewisses Interesse, wenn man sie mit ähnlichen Angaben vergleicht, die in Bezug auf das Verhalten des Glycogens in verschiedenen Organen der Wirbelthiere gemacht worden sind. Nach S. Fränkel[1]) sollte auch in der Leber das Glycogen an einen Eiweifskörper chemisch gebunden sein. Dies wird aber von W. Saake[2]) bestritten; das Glycogen komme in den Zellen stets zwar in Begleitung einer eiweifsartigen Trägersubstanz vor, sei aber mit derselben nicht chemisch verbunden.

Diese Trägersubstanz Saake's könnte zur Bildung des Glycogens in einer ähnlichen Beziehung stehen, wie sie Krawkow für die sich mit Jod nicht färbenden Theile gewisser Chitingebilde annimmt; sie könnte in Verbindung mit einer Eiweifssubstanz die Vorstufen des Glycogens enthalten.

Die Bildung des Glycogens erfolgt im Organismus entweder direct aus Kohlehydraten der Nahrung oder aus Eiweifs. In beiden Fällen handelt es sich um einen synthetischen Procefs, der sich im Protoplasma z. B. der Leberzelle abspielt. Bei der Bildung aus Eiweifs geht der Synthese des Glycogens vermuthlich eine Spaltung des der Zelle zugeführten Eiweifses voran.

Nach der Ansicht von Voit[3]) führen von den in der Nahrung eingeführten Kohlehydaten zur directen Bildung von Glycogen in der Leber nur Traubenzucker und Lävulose, oder solche Körper, aus denen sich, wie aus dem Rohrzucker oder der Maltose, im Darmcanal Traubenzucker bezw. Lävulose bilden. Galactose und Milchzucker thäten dies nicht. Dem gegenüber zeigen W. Kausch und C. A. Socin[4]), dafs auch die beiden letzterwähnten Körper wenigstens beim Hunde directe Glycogenbildner sind. Aus letzterer

---

[1]) Jahrbuch 1892, S. 240. — [2]) Zeitschr. f. Biologie (1893) 29 (N. F. 11), 429. — [3]) Jahrbuch (1892), 2, 240. — [4]) Arch. f. exp. Path. (1893) 31, 398.

Thatsache läfst sich auch in einfacher Weise die von Fritz Voit[1]) gemachte Beobachtung erklären, wonach beim Diabetiker die Aufnahme von Galactose, ebenso wie die Aufnahme von Milchzucker zu einer vermehrten Ausfuhr von Traubenzucker durch den Harn führt. Aus beiden Körpern bildet sich Glycogen und aus diesem entsteht durch Saccharification der Traubenzucker, welcher im diabetischen Organismus nicht verbrannt wird, ganz ähnlich wie nach den Versuchen Minkowski's[2]) bei dem durch Pankreasexstirpation diabetisch gemachten Hunde in gröfserer Menge eingeführte Lävulose, soweit sie nicht verbrannt worden ist, ebenfalls zunächst in Glycogen übergeführt und dann als Dextrose im Harn ausgeschieden wird. Nach Max Cremer[3]) ist auch die Isomaltose ein directer Glycogenbildner. Die d-Mannose bewirkt eine geringere Bildung von Glycogen als Traubenzucker und Lävulose, sie ähnelt in dieser Beziehung der Galactose. Nach Einfuhr von Pentosen (Xylose, Arabinose, Rhamnose) bildet die Leber ebenfalls Glycogen. Zu diesem Resultat kommt auch E. Salkowski[4]). Die Pentosen werden im Darmcanal schnell und ziemlich vollständig resorbirt, ein wechselnder, nicht unerheblicher Bruchtheil wird unverändert durch den Harn ausgeschieden.

Zu den bisher bekannten Thatsachen, welche die Entstehung von Glycogen aus Eiweifs beweisen, fügt Zuntz[5]) eine sehr wichtige neue Beobachtung hinzu. Er machte hungernde Kaninchen dadurch, dafs er sie mehrere Tage in Strychnintetanus hielt, fast völlig glycogenfrei. Wenn er sie dann durch schlafmachende Dosen von Chloral oder Urethan in völlige Muskelruhe versetzte, so enthielten nach einiger Zeit die Lebern und Muskeln nicht unerhebliche Mengen von Glycogen, selbst wenn nach Darreichung von Chloral ein Theil der im hungernden Organismus gebildeten Kohlehydrate mit der Urochloralsäure durch den Harn ausgeschieden worden war. Auch eine Versuchsreihe von W. Prausnitz[6]) bringt einen Beweis für die Entstehung von Zucker aus Eiweifs. Er bestimmt die Menge Zucker, welche von einem Hunde nach Darreichung von Phlorrhidzin durch den Harn ausgeschieden ward, und vergleicht sie mit dem Gesammtglycogengehalte eines Controlthieres. Der Glycogengehalt des letzteren, vermehrt um die im Phlorrhidzin enthaltene Menge Traubenzucker, würde nicht ausreichen, um die Zuckerausscheidung des durch Phlorrhidzin diabetisch gemachten Thieres zu decken.

Der Verbrauch des Glycogens findet vermuthlich stets nach vorheriger Saccharificirung statt. Zum Studium dieses Sacchari-

[1]) Zeitschr. f. Biologie (1893) 29 (N. F. 11), 147. — [2]) Arch. f. exp. Path. (1893). — [3]) Zeitschr. f. Biologie (1893) 29 (N. F. 11), 484. — [4]) C. f. med. Wiss. 1893, Nr. 11. — [5]) Arch. f. Physiol. (1893), S. 378. — [6]) Zeitschr. f. Biologie (1893) 29 (N. F. 11), 168.

ficationsprocesses dient in erster Reihe die postmortale Zuckerbildung in der Leber. M. Bial[1]) führt dieselbe im Einklang mit der Lehre Cl. Bernard's auf eine Umwandlung des Glycogens durch ein diastatisches Ferment, und zwar auf das von ihm und F. Röhmann[2]) genauer untersuchte diastatische Ferment der Lymphe bezw. des Blutes zurück. Derselbe zeigt ferner in Gemeinschaft mit F. Röhmann[3]), dafs die Intensität in der diastatischen Wirkung der Lymphe durch intravenöse Injection gewisser Lymphagoga gesteigert wird. Im Anschlufs an diese Beobachtung stellen F. Röhmann und M. Bial die Hypothese auf, dafs die Zuckerbildung aus Glycogen in der Leber während des Lebens abhängt von der diastatischen Wirkung und der Menge der Lymphe, welche unter dem Einflufs der secretorischen Function der Capillaren aus dem Blut in die Gewebe abgesondert wird.

Die Stärke der diastatischen Wirkung des Blutes bezw. der Lymphe hängt, wie Bial in Uebereinstimmung mit älteren Beobachtungen über das diastatische Ferment des Speichels zeigt, unter anderem von der Reaction ab. Dasselbe zeigen Versuche von Wilhelm Ebstein und Carl Schulze[4]): Kohlensäure wirkt in neutraler Lösung hemmend auf die diastatischen Fermente; ebenso kohlensaures Natrium für sich allein, und zwar schon in geringen Mengen. Dagegen findet keine Hemmung statt, wenn man Kohlensäure in einer schwach alkalischen Lösung auf die Diastase einwirken läfst. Die hemmende Wirkung des Alkalis kann aufser durch Kohlensäure auch noch durch Salze beseitigt werden.

Was für die Leber gilt, gilt im grofsen Ganzen vermuthlich auch für den Muskel. Auch hier beobachtet man nach dem Tode eine Abnahme von Glycogen und Bildung von Zucker.

Boruttau[5]) bestimmte den Glycogengehalt des Herzens und der Extremitätenmuskeln vom Hunde bald nach dem Tode und nachdem dieselben 24 bis 36 Stunden bei Zimmertemperatur gelegen hatten. Er findet, dafs das Glycogen in ersterem nach dem Tode schneller verschwindet als in letzteren und dafs dem entsprechend der Alkoholextract der ersteren mehr Zucker (reducirende Substanzen) als der der letzteren enthält.

Den Zucker der Muskeln suchte A. Panormoff[6]) direct als Osazon zu gewinnen. Dasselbe zeigte aber auch nach dem Waschen mit Alkohol und mehrmaligem Umkrystallisiren einen etwas geringeren Kohlenstoffgehalt, als das Glucosazon. Erst nachdem er es in das Glucoson und aus diesem wieder in das Osazon übergeführt hatte, gab es die für Glucosazon berechneten Werthe. Der

---

[1]) Pflüg. Arch. (1893). — [2]) Dies. Jahrb. 2 (1893), 241. — [3]) Pflüg. Arch. (1893). — [4]) Virch. Arch. (1893) 134, 475. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 18, 513. — [6]) Ibid. 17, 596.

erste sich aus dem Muskelextract abscheidende Osazonniederschlag enthielt neben Glucosazon noch ein anderes leichter lösliches und niedriger schmelzendes Osazon, das aber nicht Maltosazon war.

Aufser in Leber und Muskeln findet sich das Glycogen in sehr geringen Mengen auch in Blut und Eiter. Hierauf bezügliche Angaben wurden von Huppert und Anderen bereits im vorigen Jahre[1]) erwähnt. Huppert[2]) veröffentlicht nunmehr seine Beobachtungen ausführlich, und gleichzeitig erscheint eine unter seiner Leitung angefertigte, denselben Gegenstand behandelnde Arbeit von Adalbert Czerny[3]). Zur Darstellung des Glycogens fängt Huppert das Blut in Kupferacetatlösung auf, neutralisirt mit Natronlauge, erhitzt zum Sieden und filtrirt den Niederschlag ab. Das Filtrat wird eingedampft, zur vollkommenen Entfernung der Eiweifskörper mit Salzsäure und Jodkaliumjodquecksilber versetzt und nach dem Abfiltriren des Niederschlages mit Alkohol gefällt. Bei der Darstellung aus Eiter werden die Eiweifskörper mit Trichloressigsäure gefällt und aus dem Filtrat das Glycogen durch Alkohol niedergeschlagen. Das so aus Blut und Eiter dargestellte Glycogen stimmte in allen Eigenschaften mit Leberglycogen überein. Die Menge desselben ist im Blute sehr gering, 100 g Blut enthalten im günstigsten Falle 1,5 mg; der Eiter dagegen enthält in 100 g im Mittel 71 mg Glycogen. Die Leukocyten des Eiters färben sich mit Jodgummi braun, dagegen färben sich die farblosen Zellen des Blutes normaler Weise nicht. Im Blut ist also das Glycogen nur im Plasma, im Eiter ist es sowohl in den Zellen wie im Plasma enthalten.

Olof Hammarsten[4]) untersuchte in sieben Fällen von Gallenfistel des Menschen die aus der Fistel abfliefsende Galle. Es sei hier nur erwähnt, dafs der Schleim der menschlichen Galle zum Theil wahres Mucin, also von dem der Rindergalle verschieden ist, er machte ferner die interessante Beobachtung, dafs 16 bis 38 Proc. des Gesammtschwefels der Galle in Aetherschwefelsäuren enthalten sind.

Adolf Jolles[5]) vergleicht die Empfindlichkeit der bisher zum Nachweis des Gallenfarbstoffs im Harn verwendeten Proben und empfiehlt ein neues Verfahren, um den Gallenfarbstoff vor Anstellung der Gmelin'schen Probe aus dem Harn zu extrahiren.

Lassar-Cohn[6]) setzte seine Untersuchungen über die Säuren der Rindergalle fort. Die als Nebenproduct bei der Darstellung

[1]) Dies. Jahrb. 2 (1893), 241. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 18, 144. — [3]) Arch. f. exp. Path. (1893) 31, 190. — [4]) Zur Kenntnifs der Lebergalle, mitgetheilt der kgl. Gesellsch. d. Wiss. zu Upsala 1893. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 18, 545. — [6]) Ibid. 17, 607; Ber. der chem. Ges. (1893) 26, 146.

der Cholalsäure erhaltenen Barytsalze enthalten aufser Myristinsäure noch Choleïnsäure, $C_{24}H_{40}O_4$. Sie ist identisch mit der von Latschinoff beschriebenen Choleïnsäure und der Desoxycholsäure von Mylius. Durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig geht sie, wie bereits Latschinoff zeigte, in die Dehydrocholeïnsäure, $C_{24}H_{34}O_4$, über. — Die Fällung, welche man nach dem Kochen der Galle mit Natronlauge beim Zusatz von Salzsäure erhält, besteht aus 92,204 Proc. Cholalsäure, 1,636 Proc. Choleïnsäure, 2,811 Proc. Stearin-, Palmitin- und Oelsäure, 0,077 Proc. Myristinsäure und 2,309 Proc. harzigen Säuren.

Das Chromogen des Harns stellt A. Eichholz [1]) dar durch Fällen des Harns mit neutralem, schwefelsaurem Ammoniak, Trocknen des Niederschages an der Luft und Extraction mit Alkohol. Aus dem Chromogen oder direct aus dem mit Ammoniak alkalisch gemachten Harn erhält er das durch sein spectroskopisches Verhalten gut charakterisirte Urobilin. Durch Natriumamalgam wird dasselbe in das farblose Urobilinogen übergeführt. Nach denselben Methoden erhält er aus Fieberharnen einen anderen Farbstoff. Urobilin und Urobilinogen lassen sich durch Reduction aus Bilirubin erhalten, Maly's Hydrobilirubin ist nur ein Zwischenproduct. Auch aus dem Hämatin läfst sich durch hinreichend lange Behandlung mit Zinn- und Salzsäure ein dem Urobilin äufserst ähnliches, wenn nicht identisches Product gewinnen.

Neben dem Urobilin enthält jeder normale Harn allerdings in sehr geringer Menge noch einen anderen Harnfarbstoff, das Uroroseïn. Das Chromogen desselben läfst sich, wie Heinrich Rosin [2]) zeigt, aus Rinderharn krystallisirt darstellen.

Die viel umstrittene Frage, ob überhaupt und in welcher Menge Fluor in Knochen und Zähnen enthalten ist, entscheidet S. Gabriel [3]) durch äufserst exacte Analysen endgültig dahin, dafs die Menge des Fluors in den Rinderzähnen höchstens 0,05 Proc., in den Knochen weniger als 0,1 Proc. der Asche betragen kann. Das sehr auffallende Deficit, welches man bisher stets bei der Analyse der Zahn- und Knochenasche gefunden hat, führt Gabriel darauf zurück, dafs die Asche an Kalk gebundenes Wasser (basisch phosphorsauren Kalk) enthält, welches sich nicht direct durch Glühen, wohl aber durch Glühen nach Zusatz von Kieselsäure austreiben läfst.

---

[1]) The Journ. of physiol. (1893) 13, 326. — [2]) D. med. Woch. 1893, S. 51. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 18 257.

Zur Kenntnifs der Oxydations- und Reductionsprocesse im Organismus dienen die folgenden Versuche.

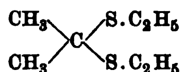
A. Jaquet [1]) findet im Anschlufs an ältere Versuche von Schmiedeberg, dafs die verschiedenen Gewebe, frische und abgetödtete, ja auch gewisse Extracte derselben die Eigenschaften besitzen, Benzylalkohol und Salicylaldehyd unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes zu oxydiren. Setzt man die Gewebe der Siedehitze aus, so verlieren sie die Fähigkeit, Oxydationen zu vermitteln, vollständig.

Methylalkohol und seine Ester, Methylamin, Oxymethansulfonsäure, Formaldehyd gehen nach Julius Pohl [2]) im Körper zum Theil in Ameisensäure über. Dagegen tritt nach Aethylalkohol, Aceton und anderen Derivaten der Fettreihe keine Ameisensäure auf. „Dies entspricht der Thatsache, dafs die Kohlenhydrate, Fette und Eiweifsstoffe unserer Nahrung keine Formiatausscheidung veranlassen.

Die Oxydation von Kohlenstoffketten erfolgt nicht in der nächstliegenden einfachen Art, dafs vom leichter angreifbaren Ende der Kette ab ein Kohlenstoffatom nach dem anderen abgelöst und jedes einzeln oder doch der zum Schlufs verbleibende CH_3-Rest erst zu Ameisensäure und dann zu Kohlensäure oxydirt wird; denn in diesem Falle müfste der Harn regelmäfsig erhebliche Quantitäten Formiat enthalten.“

Rudolf Cohn [3]) spritzt Kaninchen Nitrobenzaldehyd unter die Haut. Hiernach enthält der Harn Acetylamidobenzoësäure. Für diese Reduction der Nitrogruppe sowohl, wie für die Paarung mit Essigsäure ist die Anwesenheit der Aldehydgruppe eine nothwendige Bedingung. Denn nach Injection von m-Nitrobenzoësäure findet sich im Harn m-Nitrohippursäure und nach Eingabe von Amidobenzoësäure Uramidobenzoësäure.

Das Aethylmercaptol des Aceton



hat, wie William S. Smith [4]) nachweist, obgleich es aufserhalb des Organismus leicht zu Sulfonal oxydirt wird, keine schlafmachende Wirkung, trotzdem enthält der Harn ähnlich wie nach Eingabe von Sulfonal vermuthlich Aethylsulfosäure und nur kleine Mengen von Sulfonal. — α-Trithioaldehyd, $C_6H_{12}S_3$, wird durch Oxydation in ein saures Sulfon (Disulfonsulfid, $C_6H_{12}S_3O_4$?) übergeführt, nur ein kleiner Theil wird zu Schwefelsäure oxydirt. — Thioglycolsäure, $CH_2(SH).COOH$, wird ähnlich wie das Cysteïn zum grofsen Theil im Organismus zu Schwefelsäure oxydirt.

---

[1]) Arch. f. exp. Path. (1892) 29, 386. — [2]) Ibid. (1893) 31, 281. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 18, 133. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1893) 17, 459.

Eine äufserst merkwürdige Synthese erfährt das Pyridin im thierischen Stoffwechsel. Rudolf Cohn[1]) bestätigt die Angaben von His, welcher gefunden hat, dafs Pyridin im Organismus des Hundes in Methylpyridylammoniumhydroxyd übergeht. Spritzt man einem Kaninchen α-Picolin unter die Haut, so findet sich ein Theil unverändert im Harn, die Hauptmenge wird als „α-Pyridinursäure“ (Glycocollverbindung der α-Pyridincarbonsäure) ausgeschieden.

R. Chittenden[2]) fand in frischem Ananassaft ein neues Ferment, das Bromelin. Dasselbe wirkt zum mindesten auf manche Eiweifskörper in neutraler oder ganz schwach alkalischer Reaction stark verdauend. Die Verdauungsproducte sind dieselben wie beim Trypsin: Albumosen und echtes Pepton, zusammen mit Leucin und Tyrosin. Bei manchen Eiweifskörpern geht die Verdauung am besten in neutraler oder schwach alkalischer Lösung vor sich. Blutfibrin wird am besten bei Gegenwart sehr geringer Mengen von Säuren verdaut. Als Beweis für die Stärke der Fermentwirkung mag dienen, dafs 300 g Fibrin in 2500 ccm 0,02 Proc. Salzsäure bei 40° C von 0,25 g des Fermentpräparates in fünf Stunden verdaut wurden.

Neben dem eiweifsverdauenden Ferment enthält der Ananassaft noch ein Labferment.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 112. — [2]) The Journ. of physiology (1893) 15, 249.

Pharmaceutische Chemie.

Von

H. Beckurts.

Das verflossene Jahr brachte einen für die pharmaceutische Chemie bedeutungsvollen 400jährigen Gedenktag: Am 17. December 1493 erblickte in dem als Wallfahrtsort bekannten schweizerischen Städtchen Einsiedeln Philippus Aureolus Theophrastus Paracelsus Bombastus ab Hohenheim das Licht der Welt. Es ist hier nicht der Ort, die Verdienste dieses seltenen Mannes in seinem ganzen Umfange zu würdigen[1]), wohl ziemt es sich aber, auf den Einfluſs hinzuweisen, welchen derselbe auf die pharmaceutisch-chemische Wissenschaft ausübte. Während es bis dahin als Hauptaufgabe der Chemie galt, die künstliche Herstellung der edlen Metalle ausfindig zu machen, war es Paracelsus, der die Chemie als eine Dienerin der Heilkunde auffaſste, berufen, die Zusammensetzung der Heilmittel kennen zu lehren und dieselben demgemäſs anzuwenden. Die durch ihn eingeleitete neue Richtung in der Heilkunde führte zwischen ihm und seinen Anhängern und den Vertretern der früheren Heilmethoden zu heftigen Kämpfen, in Folge dessen Paracelsus Zeit seines Lebens vielen Anfeindungen ausgesetzt war. „Mach Arcana, richte dieselben gegen die Krankheit!“ Dieser Ausspruch von Paracelsus paſst auch für unsere heutige Chemie, welche fortwährend bestrebt ist, aus der unerschöpflichen Pflanzenwelt, wie nicht minder aus der rastlosen Synthese neue Heilmittel in den Dienst der Heilkunde zu stellen. Jedes Jahr bringt uns eine geringere oder gröſsere Zahl neuer Körper, die zu einer dauernden, oft aber auch nur zu einer vorübergehenden Bedeutung in der Arzneimittellehre gelangen. Auch in dem Berichtsjahre ist die Zahl der neu empfohlenen Arzneimittel eine nicht unerhebliche, aber nur wenigen dürfte eine längere Lebensdauer beschieden sein.

---

[1]) Siehe auch das Capitel „Physiologische Chemie“.

Neue Antipyretica und Antineuralgica von hervorragender Bedeutung sind in dem Berichtsjahre dem Arzneischatz nicht zugeführt worden. Ortho- und para-Kresalol sind von R. Neifse[1]) an Stelle des Salols empfohlen; salicylessigsaures Antipyrin ist seiner stärkeren antipyretischen Eigenschaften wegen dem Salipyrin vorgezogen worden. Unter dem Namen Salocoll geht das salicylsaure Phenocoll als Specificum gegen Influenza. Unter dem Namen Sedatin ist das Valerylamidophenetol empfohlen; das Malakin oder Salicylaldehydparaphenetidin ist nach A. Jacquet[2]) ein hervorragendes Antipyreticum. Thermodin — Acetyläthoxyphenylurethan — ist nach v. Mering[3]) ein Antipyreticum, während das Neurodin — Acetyl-p-oxyphenylcarbaminsäureäthylester: $C_6H_4(OCOCH_3)(NH.COOC_2H_5)$ nach v. Mering ein gutes Antineuralgicum ist.

Lactophenin nennt E. Merck[4]) ein Phenacetin, in welchem die Acetylgruppe durch den Milchsäurerest ersetzt ist. Es löst sich leichter als Phenacetin, nämlich zu 45 Proc. in Wasser. Kossa, Meissels[5]) und Andere empfahlen in der Königlichen Gesellschaft der Aerzte zu Budapest das Formanilid als Antipyreticum, Antineuralgicum und Hämostaticum. In gleicher Weise wie die Salicylsäure und deren Salze wird das Salacetol angewendet. Dasselbe wird von Hofmann und Schoetensack nach D. R. P. 70054 durch Condensation von Salicylsäure mit Acetol dargestellt, ist also der Salicylester des Acetonalkohols.

Mehrere dem Diuretin — Theobrominnatrium-Natriumsalicylat — analog zusammengesetzte Verbindungen werden neuerdings auch als Diuretica benutzt, so das Diuretinbenzoat (Theobrominnatrium-Natriumbenzoat), das Lithiumdiuretin oder Uropherin (Theobrominlithium-Lithiumbenzoat) und das Lithiumdiuretinbenzoat (Theobrominlithium-Lithiumbenzoat). Als kräftige und unschuldige harntreibende Mittel sind einige coffeïnsulfosaure Salze von Liebrecht und Heinz[7]) dargestellt. Sie führen den Namen Symphorol, und zwar bezeichnet man mit Symphorol N das Natriumsalz, mit Symphorol L das Lithiumsalz, mit Symphorol S das Strontiumsalz der Coffeïnsulfosäure.

Wenig ist über neue Hypnotica zu berichten. Unter dem Namen Chloralose beschreiben Hanriot und Richet[8]) ein Condensationsproduct von Chloral mit Glycose. Dasselbe soll eine gröfsere hypnotische Wirkung entfalten, als dem daraus abspaltbaren Chloral entspricht. Das Narceïnnatrium-Natriumsalicylat hat E. Merck unter dem Namen Antispasmin in

---

[1]) Dissertation. Bern 1893. — [2]) Correspbl. f. Schweiz. Aerzte. — [3]) Therap. Monatsh. 1893, Nr. 12. — [4]) D. R.-P. 70250. — [5]) Wien. med. Presse 1893, Nr. 10. — [6]) Apoth.-Ztg. 1893, S. 410. — [7]) Ibid. 1893, S. 467. — [8]) Pharm. Ztg. 1893, S. 73 u. 260.

den Handel gebracht, es ist wegen seiner Unschädlichkeit berufen, in der Kinderpraxis eine Rolle als Schlafmittel und schmerzstillendes Mittel zu spielen.

Dr. v. Heyden Nachfolger[1]) in Radebeul liefsen sich die Darstellung von Chloraloximen von der allgemeinen Formel $CCl_3CH(OH)ON(R_2)$ patentiren; jedoch ist über deren therapeutische Verwendbarkeit noch nichts Sicheres bekannt.

Bezüglich der Dermatica ist zu berichten, dafs Harrison[2]) schweflige Säure in Form einer Natriumthiosulfatlösung, welche durch Salzsäure zersetzt wird, zur Localbehandlung des Lupus empfiehlt. Selen[3]) wurde äufserlich bei einigen parasitären Hautkrankheiten gebraucht, kann aber wegen seiner Giftigkeit den Schwefel für den inneren Gebrauch nicht ersetzen. Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld wollen laut Patent 68697 die Thiurete und deren Salze zu therapeutischen Zwecken verwenden, und zwar als Desinficirungsmittel. Thiosapol — geschwefelte Seife — stellt J. D. Riedel[4]) nach einem patentirten Verfahren dadurch dar, dafs sie ungesättigte Fett- oder Harzsäuren oder natürliche Fette mit Schwefel auf 120 bis 160° erhitzen, und die so gewonnenen Thiosäuren oder Thiofette mit Basen verseifen. Vasogen oder oxygenirtes Vaselin ist mit Sauerstoff imprägnirtes Mineralöl, welches von Bayer[5]) in Brüssel zu therapeutischen Zwecken versucht ist. Dasselbe ist von dünnflüssiger Consistenz, gelbbrauner Farbe und hat ein spec. Gew. von 0,891, reagirt schwach alkalisch und bildet mit Wasser eine beständige weifse Emulsion. Da es leicht resorbirbar durch die Haut ist, so ist es zur Aufnahme von Arzneistoffen sehr geeignet und wurde, mit den verschiedensten Mitteln gemischt, erfolgreich dermatologisch verwandt. Die Herstellung geschieht nach einem unbekannten Verfahren.

Zahlreicher sind die im Laufe des Jahres als Antiseptica und Desinfectionsmittel empfohlenen neuen Arzneimittel. W. Koll-Jassoy[6]) empfiehlt Zinkborat, welches durch Fällen von Zinksulfat mit Borax dargestellt wird, als antiseptisches Wundmittel. Als Jodoformersatz ist von Maquenne[7]) unter dem Namen Dijodoform das Tetrajodäthylen, $C_2H_2J_4$, welches durch Einwirkung von Jod auf Acetylenjodid dargestellt wird, empfohlen. Es bildet gelbe prismatische Nadeln. Zu gleichem Zwecke soll das Oxyjodoäthylanilid — das Jatrol — ebenso Thiuret[8]) (s. oben) und das von A. Claus[9]) dargestellte Loretin d. i. m-Jod-o-Oxychinolinanasulfosäure dienen. Unter dem Namen Thioform bringen Speyer und Grund[10]) in Frankfurt a. M. basisch

[1]) D. R.-P. 66879. — [2]) Therap. Monatsh. 1892, Nr. 12. — [3]) L'Union pharmac. 1893, Nr. 6. — [4]) D. R.-P. 71190. — [5]) Deutsche med. Wochenschr. 1893, Nr. 39. — [6]) Pharm. Post. — [7]) Apoth.-Ztg. 1893, S. 613. — [8]) Pharm. Ztg. 1893, S. 655. — [9]) Arch. Pharm. 1893, S. 704. — [10]) Pharm. Ztg. 1893, S. 426.

dithiosalicylsaures Wismuth in den Handel, welches nach L. Hoffmann ein gutes Antisepticum sein soll. Dr. v. Heyden Nachfolger[1]) empfehlen eine Reihe von Wismuthphenolaten zur therapeutischen Verwendung, so z. B. Phenol-, Kresol-, Naphtol-, Tribromphenol- und Pyrogallolwismuth; dieselben sollen als Antiseptica verwendet werden und werden durch Einwirkung von Bismuthchlorid auf Alkaliphenolate dargestellt. Auch Jassenski[2]) hat Wismuthphenolate erfolgreich als Antiseptica verwandt, welche durch Wechselzersetzung von salpetersaurem Wismuth mit Alkaliphenolaten gewonnen waren. Pyrogallolwismuth soll die reducirenden Wirkungen des Pyrogallols zeigen, ohne dessen Aetzwirkung zu besitzen. Da es die Eigenschaft besitzt, in Natronlauge löslich zu sein, so hat man daran bereits die Hoffnung für die therapeutische Anwendbarkeit geknüpft, dafs es durch die alkalischen Körpersäfte ganz oder zum Theil in Lösung übergeführt wird und darauf seine Anwendbarkeit als Darmantisepticum gegründet.

Tribromphenolwismuth ist als Darmantisepticum bei Cholera mit Erfolg verwendet worden. Auch Tribromphenol wird als Darmantisepticum benutzt; es besitzt den vulgären Namen „Bromol“. Eine Reihe von Aluminiumsalzen, nämlich das gerbsaure Aluminium oder Tannal, das gallussaure Aluminium oder Gallal, das salicylsaure Aluminium oder Salumin sind in Wasser unlösliche, auf die Schleimhäute antiseptisch wirkende Mittel.

Xylenolsalole sind von Dr. von Heyden Nachfolger dargestellt und als innere Antiseptica empfohlen.

Zwei — Phenylsalicylsäure und Phenylborsäure — genannte Körper finden als Streupulver für Wunden Anwendung. Ob chemische Verbindungen vorliegen, ist zweifelhaft.

Unter dem Namen Trikresol oder Cresolum purum liquidum bringt die Chemische Fabrik auf Actien, vormals E. Schering ein von Verunreinigungen, Pyridinbasen und Naphtalin befreites Gemisch der drei isomeren Kresole in den Handel, welches bei 183 bis 202° siedet und sich zu etwa 2,5 Proc. in Wasser löst. Man verwendet von dem Kresolgemisch, welches die dreifach antiseptische Wirkung wie Carbolsäure besitzt, 1 proc. Lösungen. Ein Gemisch der rohen Kresole — Cresolum crudum — hat Aufnahme in den Nachtrag zum Deutschen Arzneibuch gefunden. Aus gleichen Theilen desselben und Schmierseife erhält man den Liquor Cresoli saponatus, der mit Wasser 1 : 10 verdünnt Aqua cresolata giebt. Benzoparakresol, eine dem Benzosal analog zusammengesetzte Verbindung, wird von Petit[3]) als sehr intensives Antisepticum empfohlen. Zur Darstellung läfst man benzoësaures Natrium

[1]) Pharm. Ztg. 1893, S. 260. — [2]) Pharm. Zeitschr. f. Rufsland 1893, S. 437. — [3]) Nouveaux remèdes 1893, Nr. 4.

auf Parakresol bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid einwirken. Es bildet, bei 70 bis 71° schmelzende, in Aether, Alkohol, Chloroform lösliche, in Wasser unlösliche Krystalle.

Eine concentrirte 40 procentige wässerige Lösung des Formaldehyds bringt die Chemische Fabrik auf Actien, vormals E. Schering in den Handel. Sie hat dieser Lösung den Namen Formalin gegeben[1]). Dasselbe ist auf Grund der bacteriologischen Arbeiten als ein vorzügliches Desinfectionsmittel anzusehen, welches bei der gleichen mikrobiciden Kraft des Sublimats vollständig dessen Giftigkeit entbehrt. Die Formaldehydlösung soll zur Desinfection ärztlicher Instrumente, von Verbandstoffen, Kleidern, geschlossenen Räumen, ferner gegen Lupus und zur Sterilisirung von Augenwässern, zur Desinfection von Bürsten und Kämmen in Friseurgeschäften dienen. Eine als Desinfectionskammer dienende Formalinkiste ist eine durch einen Deckel gut verschliefsbare Kiste, in welcher einige Tafeln Formalith, mit Formaldehydlösung getränkte, geprefste Kieselguhrplatten sich befinden. Die in solcher Kiste sich entwickelnden Formaldehyddämpfe sollen Kleider, welche mit den Erregern von Diphtherie, Tuberculose etc. behaftet sind, vollkommen desinficiren.

Eugenolacetamid wird von Meister, Lucius u. Brüning[2]) durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Eugenolnatrium und Ueberführung der so gewonnenen Eugenolessigsäure in den Aethyläther und Behandeln desselben mit alkoholischem Ammoniak dargestellt. Es bildet Blättchen oder Nadeln, welche in Wasser oder Weingeist leicht löslich sind und bei 110° schmelzen. Es findet als Anästheticum Verwendung.

Rubidiumverbindungen sind allem Anschein nach bestimmt, in der Therapie jetzt häufiger benutzt zu werden. So ist das Jodrubidium neuerdings als Ersatzmittel des Jodkaliums empfohlen worden, da es bei gleicher therapeutischer Wirkung nicht die auf dessen Kaliumgehalt zurückzuführenden Nebenwirkungen auf das Herz hat. Die Darstellung der Rubidiumsalze erfolgt aus den Stafsfurter Abraumsalzen, und zwar diejenige des Rubidiumjodids nach dem Verfahren von Erdmann[3]) durch Zerlegung von Rubidiumalaun mit Calciumhydrat und Calciumjodid, oder nach Muthmann[4]) aus dem Antimonrubidiumdoppelsalze $RSbCl_4$. Das Jodrubidium bildet weifse, luftbeständige, mild schmeckende, in Wasser leichter als Jodkalium lösliche Krystalle. Ein sehr lockeres Magnesiumcarbonat wird durch Erhitzen von Ammonmagnesiumcarbonat auf 60 bis 70° im Vacuum erhalten[5]). Goldchlorid wendet Keeley als Mittel gegen die Trunksucht an.

---

[1]) Pharm. Ztg. 1893, S. 173, 281. — [2]) Pharm. Ztg. 1893, S. 17, 54. — [3]) D. R.-P. 66286. — [4]) Berl. Ber. 1893, S. 1019. — [5]) D. R.-P. 65582.

Methylchlorid wird von den Farbenfabriken, vormals Fr. Bayer u. Co. in druckfesten Bomben, welche 450 g desselben enthalten, in den Handel gebracht[1]). Es ist weit flüchtiger als Aethylchlorid und mufs vorsichtig verwendet werden, falls nicht Erfrierungen zu Stande kommen sollen. Aethylchlorid, welches unter den zur localen Anästhesie benutzten Mitteln einen hervorragenden Platz einnimmt, ist neuerdings wiederholt unter dem Namen „Chelén" oder „Kelén" auf dem Markte erschienen. Es kommt in Glasröhren mit Schraubenverschlufs in den Handel. Ein Gemisch von Methylchlorid und Aethylchlorid wird als Chloryl bezeichnet und empfohlen.

Hinsichtlich der Beschaffenheit des Chloroforms ist man jetzt allgemein zu der Ueberzeugung gekommen, dafs weder das Pictet'sche Präparat, noch das Salicylidchloroform Vorzüge vor anderen guten Handelsmarken haben, dagegen den Nachtheil eines wesentlich höheren Preises besitzen. Von E. Biltz und C. Schacht[2]) wurden die in den letzten Jahren in den Handel gebrachten Chloroformsorten untersucht. Die Untersuchungen führten zu dem Ergebnifs, dafs alle reinen Chloroformsorten durch das Licht verhältnifsmäfsig schnell zersetzt werden. Ein Zusatz von Alkohol ist zwar geeignet, die Zersetzung aufzuhalten, doch findet nach Auffassung der Autoren auch in alkoholhaltigem Chloroform eine Zersetzung in Phosgen und Chlorwasserstoff unter Einflufs des Lichtes statt, welche aber erst nachzuweisen ist, wenn aller Alkohol in einer nicht näher untersuchten Weise verbraucht ist. Nach französischen Quellen wird jetzt Chloroform auf elektrolytischem Wege analog dem Jodoform durch Zerlegung einer Chlornatriumlösung durch den elektrischen Strom bei Gegenwart von Aceton dargestellt. Zum Nachweis von Phosgen im Chloroform empfiehlt Ramsey[3]) Ueberschichtung des Choroforms mit Barytwasser. Bei Gegenwart von Chlorkohlenoxyd entsteht in Folge Abspaltung von Kohlensäure ein weifses Häutchen von Baryumcarbonat. Scholvien[4]) empfiehlt zu demselben Zwecke Zusatz einer Lösung von Anilin oder Amidophenetol in Benzol, wodurch in Folge Bildung von Diphenyl- bezw. Phenetolharnstoff Trübung eintritt.

C. O. Weber[5]) beobachtete die Explosion von Collodiumwolle, welche vor dem Trocknen mit Ammoniakflüssigkeit gewaschen war. Dieselbe war auf eine Zersetzung von Ammoniumnitrat zurückzuführen. Beim Eindampfen einer concentrirten Lösung von Ammoniumnitrat mit wenig Essigsäure erfolgt nämlich Entzündung unter heftiger Reaction. Als Krystallin ist eine Lösung von Schiefs-

---

[1]) Pharm. Ztg. 1893, S. 262. — [2]) Ber. d. Pharm. Ges. 1890, S. 212, 287. — [3]) Chem.-Ztg. 1892, S. 1230. — [4]) Ber. d. Pharm. Ges. 1893, S. 213. — [5]) Chem.-Ztg. 1893, S. 246.

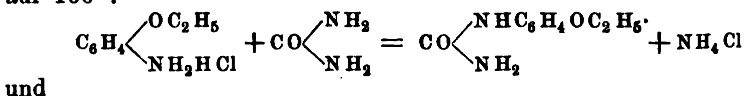
baumwolle in Methylalkohol bezeichnet, welche langsamer verdunstet, als gewöhnliches Collodium und dann ein nicht brüchiges Häutchen hinterläſst[1]).

Lävulose stellt die Chemische Fabrik auf Actien, vormals E. Schering jetzt fabrikmäſsig aus Melasse nach dem Dubrunfaut'schen Kalkverfahren dar[2]). Dieselbe wird als Zucker für Diabetiker verwendet und soll nach Minkowski[3]) im Organismus besser als Dextrose ausgenutzt werden. In Amerika führt die Lävulose den Namen Diabetin.

Milchzucker enthält nach Guttmann[4]) häufig Bacterien, namentlich säurebildende; deshalb wird empfohlen, zur Säuglingsernährung nur besonders gute rekrystallisirte Waare zu verwenden.

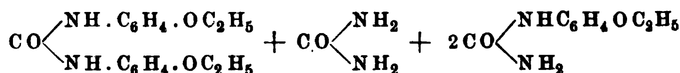
E. Fischer[5]) stellte durch Condensation mittelst Salzsäuregas Ester der Alkohole mit Zucker dar, welche als die einfachsten Vertreter der Glukoside bezeichnet werden müssen.

Nach einem von H. Thoms ausgearbeiteten Verfahren wird von J. D. Riedel in Berlin ein neuer Süſsstoff, das Paraphenetolcarbamid, welches den Namen Dulcin erhalten hat, dargestellt. Die Herstellung geschieht durch Erhitzen von salzsaurem p-Phenetidin mit Harnstoff, bezw. des hierbei sich stets bildenden Di-p-phenetolcarbamids mit überschüssigem Harnstoff im Autoclaven auf 160°:



$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\NH_2HCl\end{cases} + CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} = CO\begin{cases}NHC_6H_4OC_2H_5\\NH_2\end{cases} + NH_4Cl$$

und



$$CO\begin{cases}NH.C_6H_4.OC_2H_5\\NH.C_6H_4.OC_2H_5\end{cases} + CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 2CO\begin{cases}NHC_6H_4OC_2H_5\\NH_2\end{cases}$$

Das Dulcin, farblose, glänzende Nadeln von rein süſsem Geschmack, besitzt die 200fache Süſskraft des Rohrzuckers. Als Kriterie der Reinheit kommen Schmelzpunkt, Farblosigkeit der Krystalle und die Eigenschaft, sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure farblos zu lösen, in Betracht. Neumann-Wender[7]) giebt die folgende Identitätsreaction für das Dulcin an:

„Dampft man einige Kryställchen desselben mit rauchender Salpetersäure ein, so resultirt ein orangefarbiger Rückstand. Fügt man zu diesem zwei Tropfen Carbolsäure und zwei Tropfen concentrirter Schwefelsäure und mischt mit dem Glasstabe, so tritt eine blutrothe Färbung ein, welche von Chloroform leicht unverändert aufgenommen wird."

---

[1]) Pharm. Ztg. 1893, S. 755. — [2]) D. R.-P. 67087; siehe auch den Abschnitt: Technologie der Kohlehydrate und Gährungsgewerbe, S. 380. — [3]) Therap. Monatsh. 1893, S. 182, 311. — [4]) Berl. klin. Wochenschr. 1893, S. 535. — [5]) Berl. Ber. 1893, S. 2400. — [6]) Ber. d. Pharm. Ges. 1893, S. 133, 205. — [7]) Pharm. Post 1893, S. 269.

Die Salze des Coffeïns hat E. Schmidt[1]) einer sehr eingehenden Untersuchung unterworfen. Unter Anderem ist auch das viel umfochtene Coffeïncitrat, $C_8H_{10}N_4O_2 . C_7H_8O_7$, von ihm dargestellt.

Ewald empfiehlt eine Verbindung unbekannter Zusammensetzung, das Coffeïnchoral, gegen hartnäckige Verstopfung. Eine grössere Zahl von Arbeiten sind über das Wollfett erschienen, die zum Theil durch die Thatsache veranlafst wurden, dafs die Norddeutsche Wollkämmerei in Delmenhorst bei Bremen ein nach eigener Methode (D. R. P. 69598) dargestelltes, nur die niedrig schmelzenden Antheile des Wollfettes enthaltendes Fett unter dem Namen Adeps Lanae von grofser Reinheit in den Handel brachte.

Auch die Firma Richardson u. Co. in Leicester bringt unter dem Namen Anaspalin ein Wollfett in den Handel, zu dessen Darstellung sie die Vorschrift aus den Schriften des Dioskorides und Plinius entnommen haben will. Ein gegen die genannte Firma von Jaffé u. Darmstädter in Berlin wegen Verletzung ihres Lanolinpatentes angestrengter Procefs ist in England nach Anhörung zahlreicher Sachverständiger zu Gunsten der letztgenannten Firma entschieden worden.

Helbing und Pafsmore[2]) fanden, dafs sich Lanolin (wasserhaltiges Wollfett) durch alkoholische Kalilauge schon bei 100° verhältnifsmäfsig leicht verseifen lasse, und gründeten darauf eine Werthbestimmung durch Ermittelung der Verseifungszahl; diese geben sie zu 83,4 bis 85,3 an, Dieterich[3]) zu 94 bis 95. Die Angaben Liebreich's[4]) wonach der Adeps Lanae N. W. K. nicht so rein sei, wie Lanolin, namentlich chlorhaltig sei, einen höheren Säuregrad besitze und beim Erhitzen sich bräune, sind durch C. Arnold, Fresenius, Beckurts und Andere[5]) widerlegt.

Die für den Apotheker so lästige rothe Färbung, welche Carbolsäure bei der Aufbewahrung in häufig geöffneten Flaschen erleidet, beruht nach Kohn und Freyer[6]) auf einer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Das aus o-Phenolsulfonsäure durch Schmelzen mit Kali und Methylirung dargestellte Guajacol hat nach H. Thoms[7]) in Uebereinstimmung mit Béhal und Choay[8]) von der Handelswaare ganz abweichende Eigenschaften. Es schmilzt bei 28,5°, siedet bei 205° und hat bei 19° C. das spec. Gewicht 1,1365. Es ist schon in 50 Theilen Wasser löslich und giebt mit concentrirter Schwefelsäure weder eine gelbe noch eine rothe Färbung. Nach Gehe u. Co.[9])

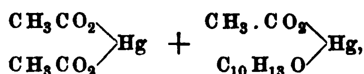
---

[1]) Arch. d. Pharm. 1893, S. 1. — [2]) Pharm. Ztg. 1893, S. 115. — [3]) Helfenb. Ann. 1893, S. 52. — [4]) Pharm. Ztg. 1893, S. 235. — [5]) Ibid. 1893, S. 361. — [6]) Journ. chem. soc. 1893, p. 107. — [7]) Ber. d. Pharm. Ges. 1893, S. 108. — [8]) Compt. rend. 116, 197. — [9]) Handelsbericht, April 1893.

besitzt dies reine Guajacol aber nicht die therapeutischen Eigenschaften der Handelsproducte, bei welchen die Wirkung wenigstens zum Theil chinonartigen Verbindungen zuzuschreiben sei.

Die Darstellung von Estern der Oelsäure und Stearinsäure mit Guajacol, Kresol etc. ist Dr. v. Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden patentirt[1]) worden. Das patentirte Verfahren beruht in der Einwirkung von Phosphortrichlorid, Chlorkohlenoxyd, saurem Kaliumsulfat und anderen wasserentziehenden Substanzen auf das Gemisch von Säure und Phenol.

Das in Deutschland längst bekannte und zuerst von Dr. v. Heyden Nachfolger dargestellte Kreosotcarbonat wird von J. Brisonnet[2]) als Kresotal bezeichnet und empfohlen. Ein Oleokreosot stellte durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein Gemisch von Oelsäure und Kreosot Camille Levy[3]) dar. Das Quecksilberthymolacetat von der empirischen Formel $C_{16}H_{22}O_7Hg_2$ besitzt nach E. Merck[4]) die Constitutionsformel:



$$\begin{matrix} CH_3CO_2 \\ CH_3CO_2 \end{matrix}\!\!>\!Hg + \begin{matrix} CH_3 . CO_2 \\ C_{10}H_{13}O \end{matrix}\!\!>\!Hg,$$

müfste daher richtiger Thymylacetquecksilber heifsen. Als Identitätsreaction des α-Naphtols giebt Aymonier[5]) die folgende Reaction an: Man fügt zu einer verdünnten alkoholischen Lösung von α-Naphtol einige Tropfen einer Lösung von 1 g Kaliumdichromat, 1 ccm Salpetersäure in 1 ccm Wasser, es entsteht ein schwarzer Niederschlag; β-Naphtol, Salol, Thymol geben diese Reaction nicht. H. Braun[6]) stellte aus Dithiosalicylsäure durch Einwirkung von Schwefelchlorid und Schwefelbromid gechlorte und gebromte Derivate dieser Säure dar, welche therapeutische Verwendung finden sollen. Nach Gräbe und Eichengrün[7]) kann man Salol durch einfaches Erhitzen der Salicylsäure auf 200 bis 220° darstellen. Ein Derivat der Gallussäure, die Dibromgallussäure, ist von Lépine als Ersatz des Bromkaliums empfohlen und als „Gallobromol" bezeichnet worden.

Zur Darstellung des basischen Wismuthsalicylats — Bismuthum subsalicylicum — und des Bismuthum subgallicum — Dermatol — theilen B. Fischer und B. Grützner[8]) mit, dafs sich beide Salze von constanter Zusammensetzung in krystallinischer Form darstellen lassen, wenn man frisch gefälltes Wismuthhydroxyd und Salicylsäure oder Gallussäure in äquivalenten Mengen mit Wasser anrührt und erhitzt. Das basische Wismuth-

---

[1]) D. R.-P. 70483. — [2]) Repertoire de Pharmacie 1893, Nr. 2. — [3]) Journ. d. Pharm. f. Els.-Lothr. 1893, Nr. 8. — [4]) Pharm. Ztg. 1893, S. 80. — [5]) Repertoire de Pharm. 1893, p. 44. — [6]) D. R.-P. 71425. — [7]) Ann. Chem. 269, 223. — [8]) Arch. Pharm. 1893, S. 680.

salicylat ist nach der Formel $C_6H_4OH'.COO.Bi(OH)_2$; das Wismuthsubgallat entsprechend der Formel $C_6H_2(OH)_3COO.Bi(OH)_2$ zusammengesetzt. Vofswinkel[1]) fällt Wismuthsalicylat, -gallat und -pyrogallat aus den Lösungen von Wismuthchlorid in 22 procentiger Kochsalzlösung durch Zusatz von Salicylsäure, Gallussäure bezw. Pyrogallol. Basisch gallussaures Wismuth stellt Caufse[2]) in krystallinischem Zustande durch Eingiefsen des mit Hülfe überschüssiger Säure in Lösung gehaltenen Salzes in viel Wasser dar.

Bekanntlich geben einige Alkaloide charakteristische Farbenreactionen in Berührung mit Zucker und Schwefelsäure, so z. B. das Veratrin. Wie nun Neumann-Wender[3]) gezeigt hat, beruht diese Reaction auf einer Umwandlung des Zuckers in Furfurol, so dafs man zweckmäfsig Zucker durch Furfurol bei diesen Reactionen ersetzt. Das wichtige Gebiet der quantitativen Alkaloidbestimmung in narkotischen Extracten ist im Berichtsjahre durch mehrere Forscher nicht ohne Erfolg bearbeitet worden. Auch mehrere neue Pharmakopöen, so die schweizerische und dänische, schreiben qualitativen und quantitativen Nachweis der Alkaloide in Extracten vor. Das von van Ledden-Hulsebosch[4]) vorgeschlagene Verfahren, welches von verschiedenen Seiten eine wohlwollende Beurtheilung erfuhr, besteht darin, dafs in einem besonderen, „Perforator" genannten Apparate die in Wasser gelösten Extracte zunächst in saurer, dann in alkalischer Lösung mit Aether extrahirt werden. Der Aetherauszug der alkalischen Lösung hinterläfst beim Verdunsten die Alkaloide, welche gewogen werden sollen, nach meinen Erfahrungen aber besser titrirt werden. A. Hilger[5]) empfiehlt zur Alkaloidbestimmung in Extracten das Beckurts'sche Verfahren[6]) als das einfachste und zuverlässigste. Caspari und Dohme heben wiederholt hervor, dafs die Titration der Extractionsrückstände nach Schweifsinger und H. Beckurts genauere Zahlen als Wägung gebe.

Das Alkaloid der Blätter von Carica Papaya L., Carpaïn, hat J. J. L. van Ryn[7]) einer eingehenden Untersuchung unterzogen, wonach die Zusammensetzung dieses Alkaloids der Formel $C_{14}H_{25}NO_2$ entspricht. Es bildet wasserhelle, stark glänzende, farblose Prismen, die bei 121° schmelzen. In Bestätigung der schon früher von Greshoff gemachten Beobachtungen wurde es als Herzmittel erkannt. Das in der Aconitwurzel neben Aconitin vorkommende Napellin haben Dunstan und Harrison[8]) jetzt Isaconitin genannt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{33}H_{45}NO_{12}$.

---

1) Pharm. Ztg. 1893, S. 594. — 2) Compt. rend. 193, 232. — 3) Chem.-Ztg. 1893, S. 950. — 4) Pharm. Weekbl. 1893, Nr. 39. — 5) Pharm. Ztg. 1893, S. 586. — 6) Pharm. Centralh. 1887, S. 505. — 7) Arch. d. Pharm. 1893, S. 184. — 8) Chem. News 1893, p. 67.

Wie das Aconitin spaltet es sich in Aconin und Benzoësäure. Durch Erhitzen des Aconitinhydrobromids wird das bromwasserstoffsaure Salz des Isaconitins gebildet.

W. Kinzel[1]) fand den Schmelzpunkt des Cocaïnhydrochlorids zu 201 bis 202° (bisherige Angabe 181 bis 182°), während O. Hesse[2]) 186° angiebt. Das Chininchlorhydrosulfat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2HCl \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$, ist ein leicht lösliches Chininsalz, welches Grimaux und Laborde zu subcutanen Injectionen empfehlen. Für die Bestimmung des Emetins in der Ipecacuanhawurzel hat C. Keller[3]) ein brauchbares, inzwischen (Januar 1894) verbessertes Verfahren empfohlen. M. Freund und Charles Fauvet[4]) fanden die Zusammensetzung des Geifsospermins, des Alkaloids aus der Pereirorinde, der Formel $C_{23}H_{28}N_2O_4$ entsprechend, während es nach O. Hesse[5]), welcher es seiner Zeit zuerst neben dem amorphen Pereirin isolirte, nach der Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$ zusammengesetzt ist. Das Geifsospermin zeigt nach Beobachtungen von Langgaard eine dem Strychnin und Brucin ähnliche Wirkung. Das Gelseminin hat L. Spiegel[6]) zum Gegenstande einer eingehenden, aber noch nicht abgeschlossenen Untersuchung gemacht, die Zusammensetzung des Alkaloids entspricht danach den Formeln $C_{24}H_{28}N_2O_4$ oder $C_{22}H_{26}N_2O_3$. Die Entscheidung, welche der beiden Formeln die richtige ist, kann erst die Erforschung der Constitution bringen. Ciamician und Silber[7]) fanden, dafs das Tanret'sche Pseudopelletierin, $C_9H_{15}NO$, eine tertiäre Base ist, und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach ein Ketonamin; es enthält keine Hydroxyl-, auch keine Methoxylgruppe, verbindet sich aber mit Hydroxylamin zu Pseudopelletierinoxim. Die Reductionsproducte sind mit denen des Tropins vergleichbar. Den Namen Pseudopelletierin ändern die Verfasser in Granatonin um, indem sie durch die Bezeichnung „on-in“ andeuten wollen, dafs der Körper ein Ketonamin ist. Durch Reduction des Granatonins in alkoholischer Lösung mit Natriummetall entsteht zunächst Granatolin, $C_9H_{17}NO$, weifse, bei 100° schmelzende Krystalle. Dasselbe verwandelt sich durch Wasserentziehung in Granatenin, $C_9H_{15}N$, welches beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Druck Granatanin, $C_9H_{17}N$, giebt neben einer secundären Base, $C_8H_{15}N$, welche dem Ladenburg'schen Norhydrotropin entspricht und daher Norgranatanin genannt wird.

Nach Angaben von E. Merck sollte das Hesse'sche Atropamin identisch sein mit dem von Pesci dargestellten Apoatropin. Hesse[8]) hat jetzt Apoatropin dargestellt und dasselbe

---

[1]) Ber. d. pharm. Ges. 1893, S. 33. — [2]) Ann. Chem. 276, 342. — [3]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1893, S. 51. — [4]) Berl. Ber. 1893, S. 1084. — [5]) Ann. d. Chem. 202, 141. — [6]) Berl. Ber. 1893, S. 1054. — [7]) Ibid. S. 2738. — [8]) Ann. Chem. 1893, 277, 290.

am einfachsten durch Lösen von Atropin- oder Hyoscyaminsulfat in concentrirter Schwefelsäure und Eingiefsen dieser Lösung in Wasser erhalten, oder wenn Atropin, Hyoscyamin oder deren Sulfate kurze Zeit mit Essigsäure-, Benzoësäure- oder Phosphorsäureanhydrid auf 85° erwärmt wurden. Der Vergleich ergab die Identität von Atropamin und Apoatropin. Das Atropamin verwandelt sich beim Kochen mit Basen in seine amorphe Modification, das Belladonnin. Belladonnin bildet sich auch durch einfaches Erhitzen des Hyoscyamins während mehrerer Stunden auf 120 bis 130°. Läfst man dabei die Temperatur sich langsam steigern, dann verwandelt sich das Hyoscyamin erst in Atropin, dann dieses in Apoatropin und letzteres fast sogleich in Belladonnin. Gegenüber Ladenburg (vgl. Jahrb. 1892, S. 260) betont Hesse[1]) die Identität von Hyoscin und Scopolamin und fafst die wichtigsten Thatsachen in folgenden Sätzen zusammen: 1) das von Ladenburg entdeckte Hyoscin hat rein die Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_4$; 2) das Hyoscin giebt bei der Spaltung bei 60 bis 100° als basisches Product nur Oscin, $C_8H_{13}NO_2$; 3) Scopolamin ist nichts Anderes als Hyoscin, und das bei der Spaltung desselben entstehende Scopolin nichts Anderes als Oscin; 4) Scopolaminhydrobromid ist kein neues Mydriaticum, sondern das früher als Hyoscinhydrobromid bezeichnete Salz. E. Schmidt[2]), welcher im Jahre 1892 die Natur des Hyoscins bezw. der im Handel befindlichen Hyoscinsalze festgestellt hatte, läfst die Frage offen, ob in den Solanaceen überhaupt Hyoscin von der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ vorkommt.

Die Wurzeln von Corydalis cava, welche früher unter dem Namen Rad. Aristoloch. cav. oder rotud. arzneiliche Verwendung fanden, und nach Wackenroder ein Alkaloid Corydalin enthalten, sind von M. Freund und W. Josephi[3]) von Neuem auf Alkaloidgehalt untersucht. Es gelang ihnen, das Vorhandensein von fünf Basen festzustellen, nämlich Corydalin, $C_{22}H_{27}NO_4$, Bulbocapuin, $C_{19}H_{19}NO_4$, Corycavin, $H_{23}H_{23}NO_5$, und Corybulbin, sowie ein feinstes amorphes Alkaloid.

Nach E. Schmidt[4]) sind in den bisher untersuchten Papaveraceen folgende Basen enthalten:

Chelidonium majus (Wurzel): Chelidonin, $C_{20}H_{19}NO_5$, α-Homochelidonin, $C_{21}H_{21}NO_5$ β-Homochelidonin, $C_{21}H_{21}NO_5$, Chelerythrin, $C_{21}H_{17}NO_4$, Protopin, $C_{20}H_{17}NO_5$, Sanguinarin, $C_{20}H_{15}NO_4$.

Stylophoron diaphyllon (Wurzel): Chelidonin, $C_{20}H_{19}NO_5$, Protopin, $C_{20}H_{17}NO_5$.

Sanguinaria canadensis (Wurzel): Chelerythrin, $C_{21}H_{17}NO_4$, Sanguinarin, $C_{20}H_{15}NO_4$, β-Homochelidonin, $C_{21}H_{21}NO_5$, γ-Homochelidonin, $C_{21}H_{21}NO_5$, Protopin, $C_{20}H_{17}NO_5$.

---

[1]) Ann. Chem. 1893, 277, 304. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, S. 2601. — [3]) Ann. Chem. 1893, 277, 1. — [4]) Arch. d. Pharm. 1893, S. 136.

Eschscholtzia californica (Wurzel und Kraut): Protopin, $C_{20}H_{17}NO_5$; Morphin abzuscheiden ist bisher nicht gelungen.

Ueber die Eigenschaften und das Verhalten dieser Basen werden zahlreiche neue Mittheilungen gemacht.

Göhlich[1]) veröffentlichte eine auf Veranlassung von E. Schmidt ausgeführte Arbeit über das Codeïn und seine Salze, welche alte Angaben berichtigte und neue Thatsachen brachte. M. Freund[2]) hat eine sehr eingehende Untersuchung über das Narceïn ausgeführt. Das Narceïn hat nicht eine der Formel $C_{23}H_{29}NO_9 + 2H_2O$ entsprechende Zusammensetzung, sondern ist nach der Formel $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$ zusammengesetzt. Die Prüfung nach Zeisel ergab die Anwesenheit von drei Methoxylgruppen $= C_{20}H_{18}NO_5(OCH_3)_3 + 3H_2O$. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, sowie bei Gegenwart von Schwefelsäure wurde Hemipinsäure erhalten. Mit dem Namen Xanthalin bezeichnen T. und H. Smith[3]) ein neues Opiumalkaloid, $C_{37}H_{36}N_2O_9$. Dasselbe ist eine schwache, bei 206° schmelzende Base, deren gelb gefärbte Salze sich schon in Berührung mit Wasser zerlegen.

Sabbatini[4]) stellt Physostigminsalzlösungen durch Auflösen des Salzes in kohlensäurehaltigem Wasser und Sterilisiren bei 100° dar. Die so hergestellten Lösungen sollen sich nicht roth färben. H. Beckurts[5]) fand in der Rinde von Strychnos nux vomica neben Spuren Strychnin wesentlich Brucin; in den Samen von Strychnos potatorum konnte weder Strychnin noch Brucin nachgewiesen werden.

F. Ranwez[6]) giebt ein Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Oelen in destillirten Wässern an, welches darin besteht, dafs er in dem zu prüfenden Wasser Kochsalz löst, mit Aether ausschüttelt, die Aetherauszüge mit Chlorcalcium entwässert und sie alsdann mit einer gewogenen Menge Olivenöl verdunstet. Bekanntlich ist durch Versuche festgestellt, dafs die Ester gewisser Alkohole (Geraniol, Linalool, Borneol, Menthol) der Formel $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$ Hauptbestandtheile zahlreicher ätherischer Oele sind, deren Wohlgeruch im Wesentlichen durch ihre Anwesenheit bedingt wird. Schimmel und Co.[7]) haben ein Verfahren gefunden, diese leicht zersetzlichen Ester künstlich darzustellen, aus denen gewifs eine Anzahl praktische, ja sogar therapeutische Verwendung finden werden. Schimmel und Co.[8]) haben gefunden, dafs Benzaldehyd aus Lösungen, welche Cyanwasserstoff enthalten, diesen aufnimmt und Mandelsäurenitril bildet, auf dessen Entstehen das hohe specifische Gewicht

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1893, S. 235. — [2]) Ann. Chem. 1893, 277, 20. — [3]) Pharm. Journ. and Transact. 1893, p. 772. — [4]) Therap. Monatsh. 1893, Nr. 1. — [5]) Arch. d. Pharm. 1893, S. 549. — [6]) Bulletin de l'Acad. royale de Belg. 1893. — [7]) Ber. v. Schimmel u. Co., April 1893. — [8]) Ibid.

mancher Sorten Bittermandelöl zurückgeführt werden mufs. Die Fichtennadelöle sind von Bertram und Wallbaum[1]) untersucht worden. Es enthält das Oel aus den Nadeln von Abies pectinata D.C. (Edeltannenöl) Links-Pinen, Links-Limonen, Links-Bornylacetat und Sesquiterpen; das aus den Zapfen von A. pectinata Links-Pinen und Links-Limonen. Das Oel von A. canadensis L. enthält Links-Pinen, Links-Bornylacetat zu 36 Proc. und Sesquiterpen. Fichtennadelöl von Picea vulgaris Lk. enthält Links-Phellandren, Links-Pinen, Dipenten, Sesquiterpen und kleinere Mengen Links-Bornylacetat. Das Latschernkiefernöl von Pinus pumilis Haenke enthält dieselben Bestandtheile und aufserdem Sylvestren, während im schwedischen Kiefernnadelöl von Pinus silvestris L. nur Rechts-Pinen und Rechts-Silvestren, im deutschen Kiefernnadelöl daneben auch Sesquiterpen nachgewiesen wurde. Das Vorkommen von Bornylacetat in den Kiefernnadelölen ist nicht sicher erwiesen. Das bulgarische Rosenöl enthält nach den Untersuchungen von Reformatzky und Markownikow[2]) nur einen primären Alkohol, das Roseol, $C_{10}H_{20}O$, Poleck und Eckart bezeichneten bekanntlich (vgl. Jahrb. d. Chem. 1891, S. 260) einen Rhodinol, $C_{10}H_{18}O$, benannten Alkohol als denjenigen Bestandtheil, welcher den Wohlgeruch bedingt. Das Wurmfarnöl, welchem nach Kobert die wurmtreibende Wirkung der Farnwurzel zum Theil zukommt, hat Ehrenberg[3]) untersucht. P. Krüger und F. Tiemann[4]) haben aus Rhizoma Iridis (Veilchenwurzel) den Riechstoff, ein Methylketon von der Formel $C_{13}H_{20}O$, Iron genannt, isolirt. Ein mit diesem isomeres Keton, das Jonon, stellten sie auf synthetischem Wege aus dem Citral dar. Das Jonon stimmt im Geruch mit dem Iron überein, nur erinnert er noch mehr an denjenigen blühender Veilchen. Im Spargel fand E. v. Lippmann[5]) Coniferin.

Das für die Blutbildung erforderliche Eisen wird nach O. Schmiedeberg unter gewöhnlichen Verhältnissen dem Organismus mit den Nahrungsmitteln zugeführt und findet sich in letzteren in Form einer eigenartigen, von den gewöhnlichen Eisenalbuminaten verschiedenen Verbindung, in welcher das Eisen mit einem Eiweifskörper vereinigt ist. Diese im Thierkörper verbreitete Eisenverbindung hat O. Schmiedeberg frei von anderen Beimengungen mit durchschnittlich 6 Proc. Eisen aus der Schweinsleber isolirt und Ferratin genannt. Dasselbe wird von der Chemischen Fabrik C. F. Böhringer und Söhne in Waldhof nach einem patentirten Verfahren[6]) aus Hühnereiweifs und Eisensalzen in Gegen-

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1893, S. 290. — [2]) Chem.-Ztg. 1892, S. 1924. — [3]) Arch. d. Pharm. 1893, S. 345. — [4]) Berl. Ber. 1893, S. 2675. — [5]) Ibid. 1892, S. 3220. — [6]) D. R.-P. 72168.

wart von Alkalien dargestellt. Es kommt in zweierlei Form in den Handel, in freiem, in Wasser unlöslichem Zustande und als Natriumverbindung, die sich in Wasser leicht löst. Das Ferratin soll dazu dienen, dem Organismus zur Förderung der Ernährung und des Wachsthums oder zur Beseitigung krankhafter Zustände dieselbe Eisenverbindung zuzuführen, die ihm unter gleichen Verhältnissen nur nebenbei und erst in unzulänglicher Menge mit den Nahrungsmitteln geboten wird.

Bevor dieser Bericht geschlossen wird, soll noch in wenigen Worten einer Reihe von Arzneimitteln gedacht werden, welche nicht als chemische oder pharmaceutische bezeichnet werden können, sondern physiologische oder bacteriologische Arzneimittel genannt werden müssen. Hierher gehört der filtrirte und sterilisirte Hodensaft (Séquardin, Testikalsaft), das aus Kalbsmilch hergestellte Nucleïn, das aus der Gehirnmasse dargestellte Cerebrin. Zu den aus dem Blutserum entsprechend vorbehandelter Thiere hergestellten Heilmitteln gegen Diphtherie, Tetanus, Typhus etc. gehört das Diphtherie-Heilserum, das Diphtherie-Antitoxin, Antiphtisin etc. Es sind dies Mittel, welchen vielleicht einmal noch eine gröfsere Verbreitung im Arzneischatze zugesprochen werden mufs.

Von neuen, das Gebiet der pharmaceutischen Chemie betreffenden literarischen Erscheinungen sind zu erwähnen: „Die neueren Arzneimittel von Dr. Bernhard Fischer in 6. Auflage, Berlin, J. Springer“; „Anleitung zur Prüfung und Gehaltsbestimmung der Arzneistoffe von R. Přibram und Neumann-Wender, Verlag von Moritz Perles in Wien, 1893“, sowie „Die Arzneimittel der organischen Chemie von Dr. H. Thoms, Berlin, Verlag von J. Springer“.

Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Von

H. Beckurts.

Bei der grofsen Anzahl neuer Arbeiten, welche auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel jährlich ausgeführt werden, erscheint es unmöglich, in dem engen, für diesen Bericht festgesetzten Rahmen über alle einschlägigen Untersuchungen zu berichten. In dem nachstehenden Referat konnte deshalb auch nur eine Anzahl der wichtigeren, ein allgemeines Interesse beanspruchenden Fortschritte, welche dieser Zweig der angewandten Chemie im Berichtsjahre zu verzeichnen hat, berücksichtigt werden.

Während bisher allgemein die Centrifuge als bester Reinigungsapparat für Milch angesehen wurde, bezeichnet Schuppan[1]) in einem auf der Generalversammlung des Deutschen milchwirthschaftlichen Vereins gehaltenen Vortrage die Kiesfiltration als ein sehr werthvolles Reinigungsmittel. Eine befürchtete Abnahme des Fettgehaltes und des Gehaltes an Mineralsubstanzen findet nach seinen Untersuchungen nicht statt. Der zur Herstellung des Filters dienende Kies wird zuerst mit Salzsäure ausgekocht, dann im Dampfstrome bei 105° sterilisirt, später getrocknet und geschleudert; nach jedesmaligem Gebrauche hat dieser Behandlung eine solche mit heifser Natronlauge vorauszugehen. Flaak[2]) macht kurze Angaben über ein von ihm erfundenes Milchsterilisationsverfahren, welches mit bestem Erfolge in Braunschweig angewendet wird; bei demselben erfolgt die Sterilisation im strömenden Wasserdampfe unter Anwendung der allgemein bekannten Temperaturen, das Schliefsen der Flaschen erfolgt vor der Hauptsterilisation. Ebenso wie das Flaak'sche Verfahren hat sich nach Mittheilungen von Fränkel[3]) ein neues Sterilisationsverfahren von Popp u. Becker in

---

[1]) Molkerei-Ztg. 1893, S. 8. — [2]) Ibid. 1893, S. 8 u. 9. — [3]) Ibid. 1893, S. 32.

Frankfurt a. M. seit etwa Jahresfrist durchaus bewährt. H. Droop-Richmond und K. Boseley [1]) fanden, dafs durch Erhitzen der Milch der Gehalt an Milchzucker, wenn er durch das Polarimeter bestimmt wird, scheinbar um 0,5 bis 1 Proc. abnimmt. Bestimmt man dagegen den Milchzuckergehalt mit Fehling'scher Lösung, so erhält man vor und nach dem Erhitzen dieselben Zahlen. Die Ursache für diese Erscheinung glauben die Verfasser in dem Umstande suchen zu müssen, dafs beim Erhitzen der Milch eine geringe Zersetzung des Milchzuckers unter Bildung caramelisirter Producte erfolgt, welche gegen polarisirtes Licht inactiv sind.

H. Weigmann und G. Zirn [2]) fanden in sogenannter seifiger Milch fünf Bacterienarten, von denen wenigstens eine Art als die Ursache des seifigen Geschmacks angesehen werden mufs. Bezüglich der Herkunft dieser Bacterie konnte festgestellt werden, dafs sie in einem Falle der Streu, in dem anderen dem verabreichten Heu entstammte. Hittscher [3]) redet der Untersuchung der Milch auf den Schmutzgehalt das Wort, weil eine unreine Milch schneller dem Verderben anheimfällt, die Herstellung von tadelloser Butter und gutem Käse erschwert, ein gefährliches Nahrungsmittel für Säuglinge ist und sich schwer sterilisiren läfst. Das seiner Zeit von Renk angegebene Verfahren zur Bestimmung des Milchschmutzgehaltes wurde von Uhl dahin modificirt, dafs er die Milch drei Stunden absetzen läfst und zeitweise den Rahm umrührt, um auch die durch diesen nach oben gebrachten Schmutztheile nach Möglichkeit abzuscheiden.

L. Liebermann und S. Székely [4]) weisen nach, dafs Aether zu exacten Bestimmungen des Milchfettes ungeeignet ist, weil er aus der Milch aufser Fett noch andere Bestandtheile aufnimmt. Sie empfehlen die Verwendung von Petroleumäther in folgender Form: 50 ccm der mit Kalilauge versetzten Milch werden mit 50 ccm Petroläther gut durchgeschüttelt und zur Scheidung der entstehenden Emulsion mit 50 ccm Alkohol versetzt, worauf sich die Petroläther-Fettlösung fast augenblicklich abscheidet. Von dieser Lösung werden 20 ccm abpipettirt und der Verdampfungsrückstand derselben gewogen.

Die Acidbutyrometrie von N. Gerber-Zürich [5]) zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch hat immer mehr und mehr Aufnahme gefunden. Das Princip des Verfahrens beruht auf der Lösung sämmtlicher Milchbestandtheile mit Ausnahme des Fettes

---

1) Chem.-Ztg. 1893, S. 655. — 2) Milch-Ztg. 1893, S. 35. — 3) Ibid. 1893, S. 36. — 4) Chem.-Ztg. 1893, S. 134. — 5) Die Acidbutyrometrie als Universal-Fettbestimmungsmethode für Milch und alle flüssigen und festen Molkereiproducte, Oleomargarine u. dergl., Zürich, October 1892; s. a. Bericht über die 12. Vers. d. Freien Vereinig. bayerischer Vertreter d. angew. Chemie 1893, S. 46. München, E. Wolff's wiss. Verlag.

ohne vorheriges Kochen durch ein bestimmtes Säuregemisch, nachdem die Milch mit einem gewissen Quantum Amylalkohol versetzt wurde, worauf die Fette in warm gehaltenem Butyrometer in einer schönen, klaren, durchsichtigen Schicht, gleichwie bei der gewöhnlichen Butyrometrie durch Kreisel- oder Frictionscentrifugen in kürzester Zeit ausgeschleudert werden können. Aus den zahlreichen Beobachtungen über den Werth der Methode gegenüber den gewichtsanalytischen Bestimmungen, Fettbestimmungen und auch der Soxhlet'schen Methode ergiebt sich die Gleichwerthigkeit der Gerber'schen Acidbutyrometrie bei schneller und bequemer Ausführung.

Die Brauchbarkeit von Kaliumdichromat als Conservirungsmittel für Milch zum Zwecke der Analyse ist von J. Gärtner[1]), Fr. J. Herz[2]) u. A. durch Versuchsreihen bestätigt worden.

Das Kaliumpermanganat, welches für denselben Zweck zuerst von Weibull[3]) anstatt des Kaliumdichromats empfohlen wurde, steht nach Krüger[4]) als Conservirungsmittel dem Kaliumdichromat nach; nur dadurch, dafs man in bestimmten, sich nach der Farbenänderung richtenden Zeiträumen neue Mengen des Salzes der Milchprobe zuführt, kann man es zu einer ähnlichen Wirkungsfähigkeit, wie durch die Chromsäureverbindung bringen.

Von Zeit zu Zeit werden immer neue Mittheilungen über einen unter Umständen abnorm niedrigen Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren gemacht. A. Könyöki[5]) weist mit Recht darauf hin, dafs diese niederen Werthe für die Beurtheilung der Verkaufsbutter keinen Werth haben, da zu deren Herstellung kaum die Milch einer Kuh, sondern das Milchgemenge mehrerer Thiere dient. Demnach hält Verfasser Butter, deren Reichert-Meifsl'sche Zahl mehr als 26 beträgt, für unverfälscht, solche mit 25,5 bis 26 für verdächtig, solche unter 25,5 für verfälscht. Bei Butter, welche aus der Milch einer Kuh hergestellt wurde, bezeichnet er die als verfälscht, deren Reichert-Meifsl'sche Zahl unter 24 liegt. E. Laves[6]) hat das von König und Hart ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung der Barytzahl des Butterfettes modificirt, aber gefunden, dafs dasselbe auch in dieser Modification keine Vortheile vor der Bestimmung der Reichert-Meifsl'schen Zahl hat.

H. Kreis[7]) empfiehlt zur Bestimmung der Reichert-Meifsl'schen Zahl die Verseifung des Butterfettes mit concentrirter Schwefelsäure. In dieser lösen sich Butterfett und Margarinefett leicht vollständig unter Spaltung in Glycerin und Fettsäure auf, ohne

---

1) Molkerei-Ztg. 1893, S. 21. — 2) Mitth. d. Milchwirthsch. Vereins im Algäu 4, 5. — 3) Molkerei-Ztg. 1893, S. 24. — 4) Ibid. 1893, S. 27, 28. — 5) Zeitschr. f. Nahrungsm. u. Hyg. 1893, S. 7, 53. — 6) Arch. Pharm. 1893, S. 231, 356. — 7) Chem.-Ztg. 1892, S. 1394.

wesentliche Zerstörung der Spaltungsproducte. Kreis stellte durch grofse Versuchsreihen die Bedingungen fest, bei deren Einhaltung die Entwickelung von schwefliger Säure auf ein Minimum beschränkt werden kann und übereinstimmende Zahlen erhalten werden: „5 g Fett werden in einem Erlenmeyer-Kolben von 1 Liter Inhalt abgewogen, zum Schmelzen erhitzt und mit 10 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,825 versetzt. Nach kurzem Durchschütteln wird der Kolben um seine horizontal gelegte Verticalaxe gedreht, dann der Kolben zehn Minuten in ein Wasserbad von 30 bis 32° C. gestellt, unter Umschütteln 150 ccm Wasser zugesetzt und wie beim Reichert-Meifsl'schen Verfahren 110 ccm abdestillirt."

Die Differenzen in der Reichert-Meifsl'schen Zahl sind bei beiden Verseifungsarten nur klein, sofern reine Butter vorliegt, aber beträchtlich bei Margarine. Die Eigenschaft der Margarine, bei der Schwefelsäureverseifung höhere Werthe zu geben, geht auch auf Mischungen derselben mit Butter über, wie dies von A. Prager und J. Stern[1]) festgestellt wurde. P. Schatzmann und H. Kreis[2]) machen darauf aufmerksam, dafs nur eine solche Schwefelsäure brauchbar sei, welche Butter sofort, Oleomargarine nach zwei bis drei Minuten klar löst. Sie verwenden eine solche, welche 91,53 Proc. H_2SO_4 enthält, bei welcher eine Oxydation der schwefligen Säure, welche Pinette[3]) in Vorschlag brachte, oder ein Abblasen derselben, was Prager und Stern empfehlen, überflüssig sei.

Ueber die Brauchbarkeit des Zeifs'schen Butterrefractometers hat M. Mansfeld[4]) Untersuchungen angestellt. Der Apparat, welcher unter Mitwirkung von R. Wollny entstanden ist, besteht im Wesentlichen aus den beiden Prismen, zwischen welchen einige Tropfen des flüssigen oder geschmolzenen Fettes sich befinden, und die durch einen Bajonnettverschlufs zusammengedrückt werden. Die Prismen sind von einer Heizvorrichtung umgeben, welche von Wasser durchströmt wird, dessen Temperatur je nach Bedarf geregelt und durch ein eingesetztes Thermometer jederzeit abgelesen werden kann. Durch einen Spiegel gelangt der Lichtstrahl zu den Prismen, erleidet hier je nach der Natur des dazwischen befindlichen Fettes eine verschiedene Ablenkung, wodurch die Grenzlinie der totalen Reflexion eine Verschiebung erleidet, deren Lage an einer in 100 Theile getheilten Mikrometerscala mittelst eines Oculars abgelesen wird. Gleichzeitig beobachtet man das Aussehen des Randes der Grenzlinie, welcher vermöge der Herstellungsweise der Prismen für Butter oder Fette gleichen Lichtbrechungsvermögens ungefärbt, bei solchen gröfserer Dispersion blau,

---

[1]) Chem.-Ztg. 1893, S. 880. — [2]) Ibid. 1893, S. 544. — [3]) Ibid. 1893, S. 395. — [4]) Bericht über die 12. Vers. der Freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angew. Chemie 1893, S. 21. München, E. Wolff's wiss. Verlag.

bei geringerer rothgelb erscheint. Bei unzweifelhaft reiner Butter betrug die Ablenkung bei 40° im Durchschnitt 43 Scalentheile (41,6 bis 44,4). Für Margarine wurden Ablenkungen von 48,6 bis 49,2 beobachtet. Ein Zusammenhang zwischen der Menge der flüssigen Fettsäuren und der Refraction ist nicht nachweisbar. Danach eignet sich der Apparat zur raschen Erkennung unzweifelhaft echter Butterproben und zur Auswahl verdächtiger, welche dann der chemischen Untersuchung unterworfen werden müssen. Aufser der Lage der Grenzlinie läfst auch das Aussehen derselben in vielen Fällen die verfälschten Proben erkennen, indem in Folge des höheren Dispersionsvermögens der Margarine ein blauer Rand auftritt.

C. A. Neufeld[1]) fand als Minimalgrenze für die Beurtheilung des Fettes bayerischer Schweine die Jodzahl 46. Bei niedrigeren Jodzahlen mufs eine Beimengung von Rindsfett angenommen werden. Die Maximalgrenze ist nach demselben Verfasser 61. In zweifelhaften Fällen empfiehlt er die Reactionen von Bechi und Welmans vorzunehmen. Die Welmans'sche Probe ergiebt aber nach E. Dieterich[2]) bei amerikanischen Fetten durchweg negative Resultate. Mansfeld[3]) fand die Refraction im Zeifs'schen Refractometer zu 50 bis 51; Rindstalg vermindert diese Ablenkung nur unbedeutend; Cocosfett, Pferdefett und fette Oele erhöhen sie wesentlich.

Zum Nachweis von Pferdefleisch im Corned Beef erhielt Hasterlik[4]) durch Bestimmung des Glycogens kein günstiges Resultat; dagegen hat er mit Erfolg die Untersuchung des Fettes zur Unterscheidung der Fleischsorten herangezogen und sich dabei namentlich der Hübl'schen Jodzahl bedient. Das aus gekochtem und geräuchertem Pferdefleisch mit Petroleumbenzin ausgezogene Fett hat die Jodzahl 80 bis 85, das Rinderfett nur 50 bis 58. W. Bräutigam und Edelmann[5]) gründen dagegen auf die Jodreaction des Glycogens, das im Pferdefleisch stets enthalten ist, eine Methode zum chemischen Nachweis des Pferdefleisches.

Die Veränderungen, welche Brot beim Schimmeln erleidet, studirte A. Hebebrand[6]). Veranlassung zu den Versuchen gab der Umstand, dafs ein stark verschimmeltes Brot mit einem Gehalte von 20 Proc. Proteïn für ein unter Zusatz von Bohnenmehl bereitetes Brot erklärt war. Bei der Untersuchung des Brotes gelangten hauptsächlich Penicillium glaucum und Mucor mucedo zur Entwickelung, in Folge deren zersetzender Wirkung auf die Kohlehydrate der Gehalt an Rohproteïn indirect ein bedeutend höherer wird. So enthielt z. B. frisches Brot 11,87 Proc. Rohproteïn,

---

[1]) Arch. Hyg. 17, 452. — [2]) Helf. Ann. 1892, S. 12. — [3]) l. c. — [4]) Arch. Hyg. 1893, S. 440. — [5]) Pharm. Centralh. 1893, S. 557. — [6]) Hyg. Rundsch. 1893, 2, 1057.

11,00 Proc. Reinproteïn und 0,78 Proc. Amide, verschimmeltes Brot dagegen 23,83 Proc. Rohproteïn, 19,35 Proc. Reinproteïn und 4,48 Proc. Amide, auf Trockensubstanz berechnet. Die in Veranlassung der ungünstigen Verhältnisse des europäischen Getreidemarktes im Jahre 1892 durch das Kaiserliche Gesundheitsamt ausgeführten Arbeiten über die Brotfrage, namentlich auch über die Verwendung des sogenannten Mischbrotes sind von E. Sell[1]) veröffentlicht worden.

Ueber die Bereitung und den Nährwerth des Brotes in ihren Beziehungen zu einander machte auch W. Prausnitz[2]) auf Grund von Untersuchungen, welche im physiologischen Institute zu München ausgeführt wurden, auf der 12. Versammlung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie Mittheilungen, welche sich in Kürze hier auch nicht wiedergeben lassen.

Als Glasurmittel für Kaffee findet nach F. Filsinger[3]) gereinigtes Paraffinöl — Paraffinum liquidum — neuerdings Verwendung.

Zum Nachweis von erschöpftem oder gebrauchtem Thee hat bekanntlich Hanausek (vergl. dieses Jahrbuch 1892, S. 266) die Prüfung der Theeauszüge im Refractometer empfohlen. Die Versuche hat E. Hanausek[4]) fortgesetzt. Von 14 zweifellos echten Theesorten wurden je 2 g mit 100 ccm Wasser fünf Minuten lang gekocht und filtrirt, der Rückstand in gleicher Weise nochmals extrahirt. Von dem nun verbleibenden Theerückstande wurde durch eine halbe Stunde langes Kochen ein dritter Absud gewonnen, und die Refraction desselben, welcher zweifelsohne einem aus erschöpftem Thee bereiteten Auszuge entspricht, mit dem Pulfrich'schen Refractometer bestimmt. Die Refractionen der Infusionen nehmen mit dem Grade der Erschöpfung ab: 1,3338 und 1,33452 (1), 1,33347 und 1,33380 (2) und 1,33288 und 1,33329 (3). Danach dürften Theesorten mit Refractionen unter 1,3338 nur verdächtigen, unter 1,3333 nur erschöpften Sorten zukommen.

O. Hänle hat eine Prüfungsmethode des Honigs auf die angebliche Thatsache begründet, dafs jeder echte Honig nach geeigneter Dialyse inactiv werde. B. Fischer[5]) konnte diese Angabe Hänle's nicht bestätigen. Reine Honige zeigten nach 204 stündiger Dialyse eine Drehung von + 0,2 bis + 0,4 Grad, während Kunsthonig eine nicht mehr drehende Lösung gab. Zu gleichen Resultaten sind E. Dieterich und M. Mansfeld, sowie C. Amthor[6]) gelangt. Auf Vorschlag von Weigle[7]) wurde ferner auf der 12. Versammlung

[1]) Arb. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes 8, 608. — [2]) Ber. über die 12. Vers. der Freien Vereinigung bayerisch. Vertreter d. angew. Chemie 1893, S. 5. — [3]) Chem.-Ztg. 1893, S. 498. — [4]) Ibid. Rep. Nr. 22. — [5]) Jahresb. des chem. Unters.-Amtes der Stadt Breslau 1892. — [6]) Journ. d. Pharm. f. Els.-Lothr. 1892. — [7]) Bericht üb. d. Vers. 1893, S. 88.

der Freien Vereinigung bayerischer Chemiker der angewandten Chemie eine Resolution angenommen, wonach den bisherigen Erfahrungen die Untersuchungsmethode Hänle's nicht geeignet erscheint, in allgemeine Anwendung gezogen zu werden. Der Verein schweizerischer analytischer Chemiker faſste Beschlüsse, betreffend die Untersuchung und Beurtheilung des Honigs [1]).

Th. Arnst und F. Hart [2]) haben eine groſse Anzahl von Gewürzen und Gewürzsurrogaten untersucht; auf die umfangreichen Untersuchungen, welche sich auf Wassergehalt Gehalt an Proteïn, Fett, ätherisches Oel, Zucker, Stärke, Holzfaser und Asche beziehen, kann hier nur verwiesen werden, nur sei erwähnt, daſs die quantitative Bestimmung des ätherischen Oeles in folgender Weise ausgeführt wurde: 10 g des bei 100° getrockneten Gewürzpulvers wurden im Soxhlet'schen Apparate mit wasserfreiem Aether extrahirt, der Auszug bei 40° verdunsten gelassen, und das rückständige Extract gewogen. Dieses wurde mit Wasser versetzt und im siedenden Wasserbade so lange erhitzt, bis der ätherische Geruch verschwunden war, dann wurde bei 105° getrocknet und gewogen. Der Verlust entsprach dem Gehalte an ätherischem Oel. Farbstoff und Fett der zur Verfälschung der Macis vielfach dienenden Bombay-Macis wurde von A. Hilger und F. Held [3]) untersucht. H. Thoms [4]) fand die Angabe Kayser's irrig, wonach Nelkenöl aus Gewürznelken viel mehr Eugenol enthalte, als das Oel aus Nelkenstielen. Er fand in Nelkenölen aus Nelkenstielen bis 90 Proc. Eugenol. Methode zur Bestimmung des Theobromingehaltes in den Cacaobohnen und den aus diesen bereiteten Präparaten sind von H. Beckurts [5]) und H. Kunze [6]) angegeben worden.

J. Brand [7]) tritt der Annahme entgegen, daſs das kürzlich erkannte natürliche Vorkommen von Borsäure im Bier ungestraft den Zusatz von Borsäure zum Bier als Conservirungsmittel gestatte. Ein für die Conservirung von Bier kaum in Betracht kommender Zusatz von 5 g im Hectoliter giebt bereits eine höchst intensive Reaction, während die natürliche Borsäure stets nur eine sehr schwache Reaction verursacht. Derselbe Verfasser [8]) berichtet über einen die scheinbare Salicylsäurereaction bedingenden Körper der Caramelfarbmalze. Während sich derselbe gegenüber Eisenchlorid gleich der Salicylsäure verhält, zeigt er gegen Millon's

---

1) Versammlung des Vereins zu St. Gallen am 29. u. 30. Sept. 1893. — 2) Zeitschr. f. ang. Chemie 1893, S. 136. — 3) Bericht über die 12. Vers. der Freien Vereinigung bayerisch. Vertreter d. angew. Chemie 1893, S. 52. — 4) Chem.-Ztg. 1892, S. 1565. — 5) Arch. Pharm. 1893, S. 687. — 6) Zeitschr. anal. Chem. 1893. — 7) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 16, 197. — 8) Ibid. 16, 303.

Reagens, mit welchem sich Salicylsäure bekanntlich intensiv roth färbt, ein indifferentes Verhalten.

Die Frage der künstlichen Färbung der Liqueure und der Zusatz von Zucker zu Spirituosen (Cognac) behandelten W. Fresenius und L. Medicus[1]).

W. Seifert[2]) hat in Uebereinstimmung mit C. Schmitt (Die Weine des Herzogl. Nassauischen Cabinetskellers, s. Jahrb. 1892, S. 269) gefunden, dafs die schweflige Säure im Weine nur zum geringen Theile als freie Säure und hauptsächlich gebunden als aldehydschweflige Säure vorhanden ist. Diese wird durch Erhitzen und beim Behandeln mit Alkali, aber nicht durch verdünnte Säuren zerlegt; auch wird die gebundene schweflige Säure durch schwache Oxydantien, wie Jodlösung, nicht oxydirt. Der Gesammtgehalt an schwefliger Säure wurde durch Destillation des Weines im Kohlensäurestrome, Einleiten des Destillats in Jodlösung und Fällen des Sulfates bestimmt. Aldehyd und schweflige Säure vereinigen sich im Destillat nämlich erst nach längerer Zeit wieder zu aldehydschwefliger Säure. Die Bestimmung der gesammtschwefligen Säure kann auch nach Ripper geschehen, welcher den Wein in Kalilauge einfliefsen läfst, nach $^1/_4$ stündigem Stehenlassen mit Schwefelsäure übersättigt und die schweflige Säure mit Jod titrirt. Zur Ermittelung der freien schwefligen Säure giebt man den Wein in einen durch Einleiten von Kohlensäure von Luft befreiten Kolben, säuert mit Schwefelsäure an und titrirt mit Jod. Aus der Differenz der gefundenen gesammtschwefligen Säure und der freien Säure ergiebt sich die gebundene schweflige Säure. Seifert ist der Ansicht, dafs bei Beurtheilung von Wein der Gesammtgehalt der schwefligen Säure in Betracht gezogen werden mufs, so lange nicht die Unschädlichkeit der aldehydschwefligen Säure festgestellt ist. Auch in nicht geschwefelten Weinen wurde schweflige Säure gefunden, und neigt Seifert auf Grund einiger Versuche der Ansicht zu, dafs Bacterien die Ursache der Reduction der Schwefelsäure im Weine sind. Um festzustellen, ob der Geschmack des Weines in Beziehung steht zu seiner Esterzahl, wurden in verschiedenen Proben sowohl die flüchtigen, als auch die nicht flüchtigen Ester bestimmt; es konnten jedoch keine Beziehungen zwischen Güte bezw. Wohlgeschmack des Weines und den flüchtigen Estern gefunden werden. Abnorme Glycerinmengen, wie diese Schmitt in der oben citirten Arbeit gefunden hat (100 Alkohol : 14,1 bis 100 : 30,7), konnte Seifert auch in lange Jahre gelagerten Weinen nicht constatiren.

---

1) Bericht über die 12. Vers. der Freien Vereinigung bayerisch. Vertreter d. angew. Chemie 1893, S. 32. — 2) Zeitschr. f. Nahr. u. Hygiene 1893, S. 7, 125.

Zur directen Extractbestimmung empfiehlt J. A. Müller[1]), den Wein in ein rechteckiges, längliches Gefäfs aus Platin zu bringen, dieses in ein Messingrohr von gleichfalls rechtwinkligem Querschnitt, welches horizontal in einem Wasserbade liegt, zu schieben und zwölf Stunden zu erhitzen, während ein Kohlensäurestrom durch die Röhre geleitet wird. Nach einer näher begründeten Correctur ergeben sich für den Extractgehalt Zahlen, welche mit denjenigen übereinstimmen, welche durch Verdampfung im Vacuum erhalten werden. Derselbe Verfasser giebt an gleicher Stelle ein Verfahren zur Bestimmung der Acidität des Weines an, welche dem Gehalt an flüchtigen und fixen Säuren entspricht.

Die Analyse und Beurtheilung der Medicinalweine war bisher an keine Norm gebunden, es fehlte an einer Definition, was Medicinalwein ist. Die in Folge dessen im Medicinalweinhandel hervorgetretenen Mifsstände bedurften dringend der Abhülfe. Diese erscheint jetzt möglich durch die Fassung, welche der Artikel „Vinum“ im Deutschen Arzneibuche nach dem dem Bundesrathe unterbreiteten Entwurf erhalten soll. Derselbe lautet:

„Das durch Gährung aus dem Safte der Weintraube gewonnene, nicht verfälschte Getränk deutschen oder ausländischen Ursprungs.

Die Untersuchung und Beurtheilung des Weines richtet sich nach den Bestimmungen des Gesetzes vom 20. April 1892, betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken und den dazu ergehenden Ausführungsbestimmungen, jedoch unbeschadet der nachfolgenden Grundsätze.

Der Gehalt des Weines an Schwefelsäure darf in einem Liter Flüssigkeit nicht mehr betragen, als sich in 2 g Kaliumsulfat vorfindet.

Südweine (Xeres, Portwein, Madeira, Malaga) sollen in einem Liter Flüssigkeit nicht weniger als 140 und nicht mehr als 200 ccm Weingeist enthalten.

St. Georges, Menescher, Oedenburger, Ruster, Tokayer Ausbruchweine sollen in einem Liter Flüssigkeit nach Abzug des Zuckers mindesten 45 g Extractstoffe, ferner mindestens 0,5 g Phosphorsäure und 3,5 g Asche enthalten.

Sonstige Süfsweine sollen in einem Liter Flüssigkeit nach Abzug des Zuckers mindestens 40 g Extractstoffe, ferner mindestens 0,4 g Phosphorsäure und 2,5 g Asche enthalten.“

Kayser[2]) zeigt an einigen von ihm untersuchten Medicinal-Tokayerweinen, wie nothwendig es ist, auch bei diesen Weinen die Glycerinbestimmung auszuführen, wenn der Extractrest ein scheinbar normaler ist. In den von Kayser angeführten Fällen hatte ein Glycerinzusatz stattgefunden, um den verlangten Extractrest zu erzielen.

Zur Härtebestimmung des Wassers mit Seifenlösung theilt G. Buchner[3]) mit, dafs das Kennzeichen der Endreaction:

[1]) D. Berl. Ber. 26, Ref. 452. — [2]) Forsch.-Ber. über Lebensmittel etc. 1893, S. 24. — [3]) Chem.-Ztg. 1892, S. 1954.

der circa fünf Minuten stehen bleibende Schaum nur dann eintritt, wenn das Wasser ca. 15° C. hat; schon bei 25° C. hält sich der Schaum kaum eine Minute. Die colorimetrische Bestimmung des Eisens im Brunnenwasser führt F. Gerhard[1]) mit Gerbsäure aus, dadurch, dafs er durch einen Zusatz von Natriumpyrophosphat die Fällung verhindert. Ch. M. van Deventer und B. H. Jürgens[2]) halten die Schäffer'sche Nitritreaction — Gelbfärbung auf Zusatz von Ferrocyankalium und Essigsäure — bei Untersuchung von Trinkwasser für ebenso empfindlich und weniger beeinflufst von atmosphärischer Luft und Wasserstoffsuperoxyd, sowie von organischer Substanz im Wasser, als die Reaction mit Jodkaliumstärkekleister. Lüftungs-, Klär- und Filtrirversuche mit dem stark eisenhaltigen Grundwasser der Wasserwerkanlage in Kiel beschreibt R. Rosenboom[3]). Die Filtration des Wassers gelang sehr gut und am billigsten mittelst der Wormser Filterplatten, plattenförmiger Filterelemente aus zusammengebackenem Quarzsande.

Den gleichen Gegenstand hat auch B. Fischer[4]) bearbeitet. Den Einflufs des Lichtes auf die Selbstreinigung der Flüsse hat H. Buchner[5]) durch Versuche im Starnberger See studirt. Danach gehen Typhus- und Cholerabacterien, die im Wasser frei vertheilt sind, unter dem Einflufs des directen Sonnenlichtes in einer bis zwei Stunden, bei diffusem Tageslichte in vier bis fünf Stunden zu Grunde. Nach H. Schenk[6]) wird die Selbstreinigung der Flüsse wesentlich durch Bacterien, namentlich durch Beggiatoa alba bewirkt. Er empfiehlt, die Selbstreinigung der Flüsse dadurch zu unterstützen, dafs man hinter den Einflufsstellen städtischer Abwässer den Boden mit Steinen belegt, um so der Beggiatoa Gelegenheit zu geben, sich in vermehrter Weise anzusetzen. Beiträge zur Frage der Bleiaufnahme durch Quellwasser hat K. Proskauer[7]) geliefert. Derselbe hat gefunden, dafs das sehr weiche, aber viel Kohlensäure enthaltende Grundwasser der Stadt Kalau Blei aufnahm, wenn es über Nacht in der Röhrenleitung stand, und zwar betrug die aufgenommene Bleimenge an manchen Stellen 10 mg im Liter.

Eine eingehende Behandlung erfuhr auch in diesem Jahre die Frage der Kupferung der Conserven durch A. Tschirch[8]). Derselbe stellte von Neuem die Thatsache fest, dafs Kupfer durch die Pflanze aus dem Boden aufgenommen werde, und dafs das Kupfer in sogenannten überkupferten Conserven zum Theil als

[1]) Arch. d. Pharm. 230, 705. — [2]) Berl. Ber. 26, 589, 932. — [3]) Journ. f. Gas u. Wasser 1893, S. 241. — [4]) Zeitschr. f. Hygiene 1892, S. 251. — [5]) Journ. f. Gas u. Wasser 1893, S. 71. — [6]) Centralbl. f. allg. Gesundheitspflege 1893, S. 121. — [7]) Zeitschr. f. Hyg. u. Infect.-Krankh. 1893, S. 292. — [8]) Verlag von F. Enke in Stuttgart 1893.

Kupferphyllocyanat, zum Theil als Kupferleguminat zugegen sei. Eine chronische Kupfervergiftung im Sinne der bekannten anderen chronischen Metallvergiftungen giebt es nach Ansicht von Tschirch nicht. Er plaidirt auch dafür, dafs das Kupfern der Conserven nicht gänzlich zu verbieten, sondern nur gesetzlich zu beschränken sei. Als höchsten zulässigen Gehalt empfiehlt er, 0,05 g Kupfer in 1 kg Conserven festzusetzen (vergl. dieses Jahrb. 1892, S. 269). Die Frage der Verwendbarkeit des Aluminiums zu den verschiedensten Gebrauchsgegenständen ist auch im Berichtsjahre Gegenstand verschiedener Erörterungen gewesen; dabei sind hygienische Bedenken gegen die Verwendung des Aluminiums zu Efs- und Kochgeschirr nicht mehr geäufsert. Die umfangreichste und gründlichste Arbeit verdanken wir darüber Plagge und Lebbin[1]), welche die Anwendung des Aluminiums zur Herstellung von militärischen Kochgefäfsen zu prüfen hatten. Sie kommen in ihrer Arbeit zu dem Schlusse, dafs Aluminiumgefäfse von den meisten Speisen und Getränken zwar angegriffen werden, aber nur in geringem, rasch abnehmendem Mafse, und dafs Aluminiummengen, welche auf diesem Wege dem Organismus zugeführt werden, als unbedenklich bezeichnet werden müssen.

Zu der schon seit sieben Jahren erscheinenden Zeitschrift für Nahrungsmittel - Untersuchung, Hygiene und Waarenkunde ist im Berichtsjahre eine ähnliche Ziele verfolgende neue Zeitschrift: „Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forense Chemie und Pharmakognosie" getreten, welche im wissenschaftlichen Verlage von E. Wolff in München erscheint.

---

[1]) Veröff. f. Milit.-Sanitätswesen 1892, S. 3.

Agriculturchemie.

Von

M. Märcker und **W. Schneidewind.**

Auch im verflossenen Jahre ist die Literatur auf diesem Gebiete eine sehr umfangreiche; es können daher an dieser Stelle nur die wichtigen Arbeiten besprochen werden.

A. Boden.

In seiner Arbeit „über Regenfall, Durchlässigkeit und Verdunstung“ theilt Gilbert[1]) die Ergebnisse der zwanzig Jahre lang fortgesetzten Versuche über Sickerwassermengen und Verdunstung mit. Die Oberfläche des Bodens blieb unbepflanzt, das Sickerwasser wurde in 20, 40 und 60 Zoll Tiefe gemessen, die Verdunstung aus der Differenz zwischen Niederschlägen und Sickerwasser berechnet. Die Sickerwassermengen waren in den verschiedenen Bodentiefen annähernd dieselben, sie sind in der Zeit am gröfsten, wo die Verdunstung am geringsten ist, demnach in den Wintermonaten bedeutend gröfser als in den Sommermonaten.

„Ueber die Wirkung des Kalkens auf die Durchlässigkeit von Thonböden“ liegt eine Arbeit von A. N. Pearsen[2]) vor. Verfasser mifst die Zeit, in welcher Thonschichten von bestimmter Höhe von ebenso hohen Wasserschichten durchsickert werden; eine Anzahl dieser Bodensäulen mischte er derartig mit Kalk, dafs er Böden mit $^1/_4$, $^1/_2$ und $2^1/_2$ Proc. Kalk darstellte. Die Zeit des Durchsickerns der bestimmten Wassersäule betrug beispielsweise bei einer Probe ohne Kalk 26 Tage 19 Stunden, mit $^1/_4$ Proc. Kalk 7 Tage $23^1/_4$ Stunden, mit $^1/_2$ Proc. Kalk 2 Tage $12^1/_2$ Stunden, mit $2^1/_2$ Proc.

---

[1]) On rainfall, percolation and evaporation. Proc. of the inst. of civil engineers 1890 bis 1891, 55; Forsch. a. d. Geb. d. Agriculturphysik 1892, 15, 229 bis 232. — [2]) Chem. News 1892, 66, 53 bis 54. Biedermann's Centralbl. 1893, 2. Heft.

Kalk nur 7 Stunden. Hieraus ergiebt sich die wichtige Thatsache, dafs man Rieselfelder, wenn man sie kalkt, auf eine geringere Fläche beschränken und zu einer gröfseren Tiefe ausnutzen kann.

Einen interessanten Beitrag über den Einflufs der Bodenlockerung und Lüftung auf die Wurzelbildung von Obstbäumen hat Oekonomierath Göthe-Geisenheim[1]) geliefert. Derselbe stellte durch eine Reihe von Versuchen die Einflüsse fest, welche die Wurzelbildung und damit das Anwachsen der Bäume entweder begünstigte oder erschwerte; die besten Erfolge wurden durch Anwendung von Torf erzielt, der wegen der Lockerung und seiner wasserhaltenden Kraft die Wurzelbildung und somit das Wachsthum der Bäume sehr begünstigte.

„Ueber das Adsorptionsvermögen der Bodenconstituenten" berichtet v. Dobeneck[2]), dafs die Bodenconstituenten ein nicht unbeträchtliches, aber von einander sehr verschiedenes Adsorptionsvermögen besitzen, welches für die gleiche Substanz mit der Feinheit der Partikel zunimmt. Bodengemische wirken mit ihren einzelnen Bestandtheilen. Bei zunehmender Temperatur nimmt die Adsorptionsgröfse durchgehends ab. Unter Adsorption versteht der Verfasser die Verdichtung von Gasen durch feste Körper. Er stellt durch Versuche fest, welche Mengen Wasserdampf, Ammoniak und Kohlensäure von Quarz, Kaolin, Humus, Eisenoxydhydrat und kohlensaurem Kalk, auch von Bodengemischen, adsorbirt werden und benutzt zu diesem Zwecke geeignete Adsorptionsröhren, in denen die Substanzen den betreffenden Gasen ausgesetzt werden. Humus und Eisenoxydhydrat haben für alle drei Gase bei Weitem das gröfste Adsorptionsvermögen.

In seiner Arbeit „Ueber Bildung und Eigenschaften des Humus" erweitert P. Kostytschoff[3]) seine frühere Auffassung über die Entstehung der schwarz gefärbten Stoffe dahin, dafs die Bildung derselben nicht immer ausschliefslich auf die Thätigkeit von Pilzen zurückzuführen ist, sondern in manchen Fällen darauf, dafs die Pilze die saure Reaction des Substrates, auf dem sie sich verbreiten, zerstören, und dadurch, ähnlich wie bei den pyrogallussauren Salzen, durch Einwirkung des Luftsauerstoffs bei alkalischer Reaction schwarz gefärbte Körper sich bilden. Die Zersetzung des Humus wird vorzugsweise durch einsickernde Wassermengen begünstigt.

Untersuchungen über Ammoniakbildung im Boden

---

[1]) Ber. d. königl. Lehranstalt f. Obst u. Weinbau zu Geisenheim a. Rh. 1891 bis 1892. — [2]) Forsch. aus d. Geb. d. Agriculturphys. 1892, 15, 163 bis 228. — [3]) Annales agronomiques 1891, 17, 17 bis 28; Forsch. auf d. Geb. d. Agriculturphys. 15, Heft 1 u. 2, S. 33; Biedermann's Centralbl. 1893, 7. Heft.

sind von Müntz und Coudon[1]) gemacht. Dieselben weisen nach, dafs die Ammoniakbildung durch niedere Organismen veranlafst wird; bei sterilisirtem Boden war Ammoniakvermehrung niemals nachzuweisen, während bei geimpften Böden sich reichlich Ammoniak bildete.

In einem Vortrage, gehalten in der Sitzung der Züricher Naturforschenden Gesellschaft[2]), machte S. Winogradsky höchst interessante Mittheilungen über die „Organismen der Nitrification“.

Nach den Untersuchungen von Schlösing und Müntz wufste man bestimmt, dafs die Nitrification sich nur unter der Mitwirkung von Mikroorganismen vollziehen könne, da alle Bedingungen, welche die Entwickelung von Mikroorganismen schädigten, auch die Nitrification unterdrückten, aber es war bisher nicht gelungen, den Organismus der Nitrification durch Reinzüchtung zu isoliren und namentlich nicht auf dem Wege der sonst so bewährten Gelatine-Plattencultur. Winogradsky fand nun, dafs dieses Verfahren nicht zum Ziele führen könne, weil der Organismus der Nitrification in Lösungen, die erhebliche Mengen von organischer Substanz enthielten, nicht zur Entwickelung kommt, als er aber fast reines Wasser unter Zusatz von Ammoniaksalzen und Erdalkalicarbonaten als Culturmedium benutzte, gelang es ihm sehr schnell, den specifischen Organismus der Nitrification (Nitrosomonas) zu gewinnen und auf Plattenculturen von gelatinöser Kieselsäure, die er als Ersatz der Gelatine für diesen Zweck benutzte, zu isoliren, und mit diesen Reinculturen Nitrificationen von grofser Intensität zu bewirken. Bei diesen Versuchen gelang es Winogradsky allerdings nur, die Oxydation der Ammoniaksalze bis zur Bildung von Nitriten zu treiben, und er meint, da bei seinen Versuchen eine directe Oxydation der Nitrite durch chemische Affinitäten nicht eintrat, dafs bei der Ueberführung der Nitrite in Nitrate ein zweiter, vorläufig noch unbekannter Organismus mitwirke. Da die Mikroorganismen der Nitrification ohne jede Spur von organischer Substanz leben und ihre kohlenstoffreiche Körpersubstanz ausbilden (auf 35 Theile oxydirten Stickstoffs 1 Theil Kohlenstoff), so bleibt keine andere Annahme übrig, als dafs dieselben im Stande sind, organische Substanz aus Kohlensäure oder den Carbonaten ihrer Nahrung im Zusammenwirken mit Ammoniaksalzen zu bilden.

Die von Winogradsky in Erden verschiedenen Ursprungs, aus den verschiedensten Welttheilen ausgeführten Untersuchungen konnten die Anwesenheit der Nitrosomonas überall nachweisen.

Einen Beitrag zur Kenntnifs der Nitrification lieferte auch

---

[1]) Compt. rend. 1893, 116, 395. — [2]) Siehe Mittheilungen dieser Gesellschaft 1892, S. 176.

E. Golewski[1]). Verfasser hat durch seine Versuche unzweifelhaft nachgewiesen, dafs bei dem Nitrificationsprocefs freier Stickstoff gebildet wird, und hält es für wahrscheinlich, dafs die Nitromaden den Kohlenstoff aus freier Kohlensäure oder, wie Winogradsky meint, aus der Kohlensäure der doppeltkohlensauren Salze nehmen.

Einen interessanten Beitrag über den „Phosphor im Moorboden" liefert M. Schmoeger[2]). Während durch directe kalte Extraction mit Salzsäure aus dem Moorboden weniger Phosphorsäure erhalten wird, als durch Extraction nach dem Veraschen, erhält Verfasser durch kalte Salzsäure die ganze Menge Phosphorsäure nach 10stündigem Dämpfen bei 150 bis 160°. Da das Nucleïn die charakteristische Eigenschaft hat, beim Erhitzen unter Ueberdruck mit Wasser seinen Phosphorgehalt als Phosphorsäure abzuspalten, so hält Verfasser das Gebundensein eines Theils des Phosphors im Moorboden in Form von Nucleïnen für wahrscheinlich.

Die fortgesetzten Versuche der Moor-Versuchsstation in Bremen[3]) haben vorläufig zu folgenden Anschauungen über die Zersetzungsvorgänge des Moorbodens geführt. Die künstlichen Düngesalze, besonders der Kainit, scheinen bei wiederholter Anwendung eine eigenthümliche ungünstige Wirkung auf die Zersetzungsvorgänge im Boden, insbesondere auf die Kohlensäurebildung und auf die Nitrification auszuüben. Durch die Humussäure des Hochmoorbodens werden ferner die Sulfate und Chloride der Düngesalze so zerlegt, dafs freie Schwefelsäure und freie Salzsäure entstehen, die zum Theil durch den vorhandenen Kalk gebunden oder durch das Bodenwasser in den Untergrund gewaschen werden, von denen sich jedoch bei der jährlich wiederholten Zufuhr von Düngesalzen wahrscheinlich gewisse Mengen in der Culturschicht anhäufen können, ausreichend, um die Vegetation zu schädigen.

B. Düngung.

Die Düngerlehre ist wieder im verflossenen Jahre durch eine lange Reihe neuer Arbeiten erweitert worden.

Als phosphorsäurehaltige Düngemittel müssen unter den augenblicklichen Verhältnissen in erster Linie Superphosphate, Thomasschlacken, Präcipitate (aus salzsaurer Lösung der Knochen durch Zusatz von Aetzkalk gefälltes secundäres Phosphat) und entleimte Knochenmehle in Erwägung gezogen werden. Auf Grund der jetzt herrschenden Preise der genannten Phosphate und

---

[1]) Separatabdr. a. d. Anzeiger d. Wissensch. i. Krakau, December 1892. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, S. 386. — [3]) Protokoll d. 27. Sitzung der Central-Moor-Commission am 11. u. 12. Febr. 1892. Berlin 1892. Buchdr. d. „Post", Kayfsler & Co.; Biedermann's Centralbl. 1893. 7. Heft.

ihres Wirkungswerthes empfiehlt Vogel[1]) in den meisten Fällen die Anwendung von Superphosphat, namentlich bei der Frühjahrsbestellung, stets bei einem an Humus und Phosphorsäure armen Boden. In manchen Gegenden, wo die Herstellung des Präcipitats betrieben wird, und dort besonders auf leichtem Boden, dürfte ein Ersatz der Thomasschlacke durch gutes Präcipitat noch mehr rentiren als durch Superphosphat. Bei Zuckerrüben und Kartoffeln gebe man immer dem Superphosphat den Vorzug. In denjenigen Gegenden, wo das entleimte Knochenmehl billiger ist als das Thomasmehl, ist es den Landwirthen dringend anzurathen, Erfahrungen über die Wirkung des in Frage kommenden Knochenmehls zu sammeln.

Ein Vegetationsversuch der Versuchsstation Halle[2]) mit den sogenannten präparirten Phosphatmehlen (Ersatz für Thomasschlacke) hat gelehrt, dafs die Beurtheilung des Wirkungswerthes dieser Phosphate nach der Löslichkeit in Citronensäure durchaus unzulässig ist und nach dem schlechten Resultate des Vegetationsversuches eine Wirkung dieses Phosphatmehls unter gewöhnlichen landwirthschaftlichen Verhältnissen nicht zu erwarten ist.

Vegetationsversuche der Station Halle, die über den Wirkungswerth der Thomasschlackenphosphorsäure Aufschlufs geben sollten, ergaben, dafs durch Thomasphosphatmehl im Verhältnifs sehr erheblich mehr an Stroh als an Körnern producirt wird, dagegen blieb bei den Versuchen die Wirkung bezüglich der Körnerproduction hinter den Erwartungen weit zurück, so dafs das Preisverhältnifs der Thomasphosphorsäure zur wasserlöslichen Phosphorsäure (63:100) für die Thomasphosphorsäure zu hoch bemessen zu sein scheint. Maximalernten wurden bei Anwendung höherer Gaben von Thomasmehl nur beim Stroh erreicht, dagegen gelang es nicht in einem einzigen Falle, die durch die wasserlösliche Phosphorsäure erreichbare Maximalproduction von Körnern durch gesteigerte Thomasphosphatmehlgaben in gleicher Weise zu erzielen, auch wenn man die doppelte oder mehrfache Menge Phosphorsäure im Thomasphosphatmehl und damit, gegenüber der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate, einen ungleich höheren Geldbetrag aufwendete. Für rohe und gedämpfte Knochenmehle wurde in Uebereinstimmung mit den Versuchen von P. Wagner ein sehr geringer Wirkungswerth gefunden; derselbe stieg bei Anwendung von mit Schwefelsäure aufgeschlossenen Knochenmehlen.

Auch W. v. Knieriem[3]) hat Düngungsversuche angestellt,

---

[1]) Magdeburgische Zeitung 1893, 9. Febr. — [2]) Zeitschr. d. landw. Centralvereins d. Prov. Sachsen 1894, Nr. 2. — [3]) Baltische Wochenschr. 1892, S. 663 bis 669.

welche bezweckten, die Wirkung der Phosphorite mit der von Superphosphat und Thomasschlacke zu vergleichen. Die äufserst geringe Wirkung, die der Versuchsansteller mit Phosphoritmehl beim Klee erzielte, giebt er der groben Mahlung desselben Schuld.

Günstiger sind die Resultate von N. v. Dehn[1]), welche derselbe bei französischem Rispenhafer auf Sandboden mit 25 procent. Phosphorit erzielte. Es wird bei diesen Versuchen die Wirkung dreier der Kreideformation angehörender Phosphoritmehle von verschiedenem Phosphorsäuregehalt mit der von Superphosphat und Thomasschlacke verglichen. Verfasser kommt zu folgenden Schlufssätzen:

1) Die angewandten Phosphorite, sowie die Thomasschlacke können unter den gegebenen Verhältnissen nicht mit dem Superphosphat concurriren. 2) Die Wirkung der Phosphorite ist direct proportional dem Phosphorsäuregehalt. 3) Eine verstärkte Düngung mit Phosphoriten erhöht die Production, jedoch bei den mindergradigen nicht in dem Mafse, dafs sie den hochgradigen vorzuziehen wären. 4) Die Assimilirbarkeit der Phosphorsäure in der Thomasschlacke übersteigt allerdings die des 25 procentigen Phosphorits, jedoch war die producirte vegetabilische Substanz ziemlich gleich, was sich vielleicht auf locale Verhältnisse zurückführen läfst.

Vergleichende Versuche über den Düngewerth von Finshüttenschlacke, Thomasschlacke, russischem Knochenmehl und wasserlöslichen Phosphaten sind ferner angestellt von C. G. Eggertz und C. F. Nilson[2]). Der Versuchsboden war gotländisches Moor, Versuchspflanze Chevalier-Gerste. Das Resultat war folgendes: Die Thomasphosphorsäure hatte eine dreimal so grofse Wirkung als die Phosphorsäure der Finshüttenschlacke und eine drei- bis viermal so grofse als die des Knochenmehls, während auf 100 Theile wasserlösliche Superphosphatphosphorsäure 240 Theile Thomasphosphorsäure kamen; wesentliche Unterschiede in den Wirkungen von verschiedenen Formen löslicher Phosphorsäure waren nicht zu constatiren. Mit steigenden Phosphorsäuregaben sank der Proteïngehalt der Gerste, am meisten war dies der Fall bei Anwendung löslicher Phosphate.

In einer Mittheilung über russische Thomasschlacken berichtet Loges[3]), dafs dieselben trotz ihres niedrigeren Preises mit den einheimischen Producten nicht concurriren können, da ihre Phosphorsäure $^1/_4$ bis $^1/_3$ weniger werthvoll sei.

---

[1]) Baltische Wochenschr. 1893, Nr. 1, 2 u. 3; Biedermann's Centralbl. 1893, Heft 9. — [2]) Meddelanden från kgl. landtbruks akademiens experimentalfält, Nr. 18; Kgl. landtbruksakademiens handlingar och Tidskrift 1892, S. 293 bis 306. — [3]) Landw. Centralbl. für die Provinz Posen 1892, Nr. 31, S. 200 bis 201.

Was die Kalkdüngung[1]) betrifft, so hat man dieser in letzter Zeit eine gröfsere Aufmerksamkeit zugewandt, und zwar mit vollem Rechte, denn einerseits ist der Kalk ein vortreffliches Verbesserungsmittel für eine schlechte mechanische Beschaffenheit des Bodens, andererseits ist der Boden, selbst auch oft der bessere, allmählich an Kalk verarmt, wozu die Düngemittel, insbesondere die Kalisalze, sehr viel beigetragen haben, indem sie durch Umsetzung der Calciumgeolithe in Kaliumgeolithe die Kalksalze löslich gemacht und verdrängt haben. Versuche haben gezeigt, dafs durch eine Düngung mit Ammoniaksalzen pro Morgen 2,16 Centner Kalk, durch eine Stallmist- und Mineraldüngung sogar 2,69 Centner Kalk aus dem Boden verdrängt werden, und für die Kalisalze kann man rund 1 Centner Kalkverlust für 1 Centner Kalisalz veranschlagen. Man mufs daher der Kalkfrage die ihr gebührende Aufmerksamkeit zuwenden und kalkbedürftigen Böden den nöthigen Kalk zuführen, am besten in Form von Aetzkalk oder kohlensaurem Kalk.

A. Mayer[2]) stellte durch Versuche den Einflufs des Eisenvitriols auf Getreide fest und kommt zu folgenden Resultaten: Am empfindlichsten gegen Eisenvitriol ist Weizen, dann Roggen, darauf Gerste, am wenigsten Hafer, der sogar für mäfsig grofse Gaben des Eisensalzes dankbar zu sein scheint; die nachtheilige Wirkung zeigt sich vorzugsweise bei den Körnern. Auf Grund dieser Resultate weist Verfasser darauf hin, welche Bedeutung unter Umständen dem Eisengehalt des Bodens zuzuschreiben ist.

Als ein brauchbares Stickstoffdüngemittel empfiehlt W. v. Knieriem[3]) das Hornmehl in feingemahlenem Zustande; dasselbe sei bei warmen, gut durchlüfteten Böden und dort besonders bei Früchten mit längerer Vegetationszeit, wie Roggen, Hafer, Kartoffeln und Wurzelfrüchten, unter Umständen dem Chilisalpeter vorzuziehen. Der Stickstoff im Hornmehl ist um 19 Procent billiger als der des Chilisalpeters, in organischer Form als Keratin vorhanden, welches den Pflanzen ebenfalls leicht zugänglich ist und nicht so leicht wie der Stickstoff des Chilisalpeters bei leichtem Boden in den Pflanzenwurzeln nicht erreichbare Tiefen versinkt. Dieser Ansicht widersprechen indess andere Erfahrungen.

Nach einer langen Reihe von Versuchen war z. B. nach Wagner der Wirkungswerth der verschiedenenen Formen des Stickstoffs folgender:

Salpeterstickstoff	100
Stickstoff im schwefelsauren Ammoniak	83
Stickstoff im Blut und Hornmehl	65

Nach diesen Zahlen und nach den jetzt herrschenden Preisen

[1]) Magdeb. Zeitung 1893, 18. Januar. — [2]) Nederlandsch Landbouw Weekblad 1892, Nr. 31, S. 2. — [3]) Baltische Wochenschr. 1892, Nr. 10.

der Stickstoffdüngemittel mufs unter gewöhnlichen Verhältnissen dem Salpeterstickstoff vor allen anderen Formen der Vorzug gegeben werden.

Vergleichende Anbauversuche mit verschiedenen Gründüngungspflanzen als Unter- und Stoppelsaaten auf Lehmboden sind angestellt von Strebel[1]). Die Gründüngung erfolgte nach Wintergetreide, die Nachfrucht war Hafer. Die Untersaaten führten im Allgemeinen zu günstigeren Ergebnissen als die Stoppelsaaten. Hopfen- und Bastardklee haben als Untersaat eine Steigerung des Körnerertrags um rund ein Drittel, des Strohertrags um rund ein Viertel bewirkt, Seradella hat den Körner- und Strohertrag um ein Viertel erhöht. Auch die Geldrechnung ergab, dafs sich der Anbau der Kleearten sowie der Seradella gut rentirte, während mit dem Anbau der Sandwicke keine wesentlichen Erfolge erzielt wurden. Als Stoppelsaaten waren Wicke und Erbse überlegen, da für die Kleearten die Zeit zu kurz war, um noch hohe Erträge geben zu können. Die Kleearten producirten bei beiden Versuchen eine viel gröfsere Wurzelmasse als oberirdische Theile.

Nach Untersuchungen von F. P. Dehérain[2]) können Stickstoffverluste, welche durch die Drainwässer oft in bedeutendem Mafse herbeigeführt werden, durch Gründüngung fast vollständig vermieden werden.

In einem Artikel über die wirthschaftliche Bedeutung der Gründüngung hebt J. Kühn[3]) die vielen Vortheile der Gründüngung hervor, räth aber des Weiteren, nicht Mifsbrauch mit derselben zu treiben, denn in vielen Fällen sei der Futterwerth ein viel gröfserer als der Gründüngungswerth. Für den Wirkungswerth des Stallmistes werden vom Verfasser Zahlen aufgestellt, die nicht mit denen von P. Wagner ermittelten übereinstimmen, und somit ist die Frage nach dem wirklichen Wirkungswerth des Stallmistes und nach seinem Verhältnifs zur Gründüngung und zum Chilisalpeter eine noch offene, die aber bei dem überaus grofsen wirthschaftlichen Werth die brennendste Tagesfrage der Düngerlehre ist.

Ueber Stalldüngerpflege schreibt Vogel[4]), dafs die mechanischen Hülfsmittel zur Conservirung des Stallmistes viel wichtiger sind als die chemischen, und dafs von den letzteren überhaupt erst dann die Rede sein kann, wenn die mechanischen Hülfsmittel auf das Strengste in Erwägung gezogen sind. In denjenigen Fällen, wo ein Kalibedürfnifs des Bodens vorhanden ist, dürfe unter allen Umständen die Anwendung von Kainit oder Carnallit, jedoch nicht mehr als $^3/_4$ kg pro Tag und Stück Grofsvieh, empfohlen werden, bei Gypspräparaten sollen die mehr oder weniger grofsen Transport-

[1]) Frühling's Landw. Zeitung 1892, S. 2 bis 7. — [2]) Compt. rend. 115, 273, 1892. — [3]) Zeitschr. d. landw. Central-Vereins d. Prov. Sachsen 1893, Nr. 1, 3 u. 4; 1894, Nr. 2. — [4]) Deutsche landw. Rundsch., 3. Jahrg., Nr. 24, 25, 26 u. 27.

kosten den Ausschlag geben, ob von deren Anwendung Gebrauch gemacht werden soll oder nicht.

Eine Verbilligung der Stalldüngerconservirung ist nach Märcker und Vogel[1]) durch die Anwendung von Präcipitatgyps (Nebenproduct bei der Gewinnung der freien Phosphorsäure zur Herstellung der Doppelsuperphosphate) an Stelle des Superphosphatgypses zu erzielen. Präcipitatgyps hat den dem Superphosphatgyps anhaftenden Nachtheil, dafs die wasserlösliche Phosphorsäure des letzteren in den citratlöslichen Zustand übergeht, nicht im Gefolge; die Phosphorsäure bleibt in demselben vielmehr in derselben Form vorhanden, wie sie gekauft war. Präcipitatgyps soll genau so günstig wie Superphosphatgyps wirken, wenn gleiche Mengen zur Anwendung kommen.

Ueber den Einflufs der Vertheilung der Düngemittel im Boden sind Versuche von Th. Schlösing[2]) auf einem nährstoffarmen Boden mit Weizen, Bohne, Erbse und Kartoffel ausgeführt. Die Versuchsgefäfse erhielten zu diesem Zwecke einerseits die Düngemittel mit der Erde innig gemischt, andererseits wurden dieselben oberflächlich gegeben. Das Resultat fiel zu Gunsten der Oberflächendüngung aus (?).

Welche Dünger dürfen zusammen ausgestreut werden und welche nur einzeln? Hierüber schreibt A. Stutzer[3]):

Chilisalpeter kann mit sämmtlichen Düngemitteln gleichzeitig gegeben werden, ohne dafs ein Verlust des Salpeters an düngenden Bestandtheilen zu befürchten ist.

Schwefelsaures Ammoniak, Ammoniaksuperphosphate, sowie Peruguano, Stallmist etc., welche den Stickstoff als Ammoniak oder in organischer Form enthalten, dürfen mit Kalk, Mergel, Asche, Thomasschlacke unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht zusammen gegeben werden, da die vier letztgenannten Stoffe eine Verflüchtigung des Ammoniaks herbeiführen können. Die gleichzeitige Anwendung von Mergel und Asche mit ammoniakhaltigen oder leicht ammoniakbildenden Düngern hält J. W. Vogel für nicht bedenklich. Während auch bei Blutmehl, Hornmehl, Knochenmehl, welche Stickstoff nur in organischer Form enthalten, ein Ausstreuen mit Kalk oder Holzasche gerade nicht zu empfehlen ist, dürfen Mergel und Thomasschlacke ohne Bedenken mit Hornmehl, Blutmehl, Knochenmehl, Wollstaub etc. angewandt werden.

Die Phosphorsäure des Superphosphatgypses und der Superphosphate nimmt in Berührung mit Thomasschlacke, Kalk, Mergel und Holzasche an Löslichkeit ab. Auch Präcipitat, Peruguano, sowie

[1]) Landw. Mittheil. d. Magdeb. Zeitung, Nr. 138, 249 u. Nr. 264, 1892. — [2]) Journ. d'agriculture pratique 1892, 2, 818 bis 823. — [3]) Deutsche landw. Presse, XIX Jahrg., Nr. 70. Berlin 31. Aug. 1892. Biedermanns Centralbl. 1893, 10. Heft.

sämmtliche andere Düngemittel, welche die Phosphorsäure in löslicher zwei- oder dreibasischer Form enthalten, können in gleicher Weise minderwerthig werden. Man darf also einem im Herbste gekalkten oder gemergelten Boden erst im nächsten Frühjahre lösliche Phosphorsäuredünger geben, oder man bedient sich beim Gebrauche von kalkhaltigen Materialien im ersten Jahre nur der Thomasschlacke. Doch ist auch bei letzterer das gleichzeitige Ausstreuen mit gelöschtem Kalk zu vermeiden, da die Kohlensäure des Bodens, welche wesentlich zur Lösung der Thomasschlacke beiträgt, vom Kalk in Anspruch genommen wird. Mergel und Holzasche können zusammen mit Thomasschlacke angewendet werden.

Kalisalze beeinflussen weder Phosphorsäure- noch Stickstoffdünger.

C. Thierproduction.

Ueber die Wirkung automatischer Tränken stellte Backhaus[1]) Versuche mit Milchkühen an, welche ergaben, dafs durch die Selbsttränkeeinrichtung eine Erhöhung des Milchertrages erzielt wurde, die auf das Jahr auf 100 Liter pro Kuh veranschlagt werden kann; die Qualität der Milch blieb bei den Versuchen dieselbe.

Neue Fütterungsversuche von Hucho[2]) bestätigten die allgemeine Ansicht, dafs man lieber zu stickstoffreich als zu stickstoffarm füttern soll, dafs übermäfsige Wassermengen schaden, dafs Trockenfutter am rathsamsten erscheint, dafs weiterhin angewärmtes Futter kälterem vorzuziehen ist.

Interessante Untersuchungen über die Aufnahme des Eisens in den Organismus des Säuglings werden von G. Runge[3]) veröffentlicht. Während nach den Analysen des Verfassers alle übrigen Bestandtheile der Asche eines neugeborenen Hundes mit denen der Hundemilch in einem entsprechenden Verhältnisse standen, war der Eisengehalt der Milchasche sechsmal geringer, als in der Asche des Säuglings. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung dadurch, dafs der Säugling bei der Geburt einen grofsen Eisenvorrath für das Wachsthum seiner Gewebe mitbekommt, der um so gröfser zu sein scheint, je länger die Säugungsperiode des betreffenden Thieres andauert. Während ein Kaninchen erst in der dritten Woche Vegetabilien aufnimmt, frifst das Meerschweinchen solche schon am ersten Tage; nach den Analysen des Verfassers ist auch der Eisenvorrath eines neugeborenen Kaninchens ein viel gröfserer, als der eines Meerschweinchens. Bei beiden sinkt dann der procentische Eisengehalt während der Säugungsperiode, steigt dann

[1]) Milchzeitung 1892, Nr. 30. — [2]) Frühling's Landw. Zeitung, 15. Oct. 1892. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1892, 16, 173 bis 186.

wieder etwas bei Mehraufnahme von Vegetabilien und wird dann bei beiden Versuchsthieren gleich und constant. Hieraus leitet Verfasser die praktische Regel ab, dafs bei später vorherrschender Milchnahrung die übrige Nahrung um so eisenreicher sein mufs.

„Wie ist die Fütterung bei der in diesem Jahre herrschenden Futternoth am zweckmäfsigsten einzurichten?“ Mit dieser Frage beschäftigen sich in eingehender Weise M. Märcker und A. Morgen [1]), indem die Verfasser ernstlich prüfen, welche Mafsregeln der Landwirth einzuschlagen hat, um seinen Viehbestand durch die futterarme Zeit zu bringen. Der Viehbestand ist auf alle Fälle zu erhalten, wenn auch bei knapper Ernährung, die allerdings nicht so weit heruntergehen darf, dafs die Gesundheit und Leistungsfähigkeit desselben geschädigt wird. Hierzu werden verschiedene Wege angegeben, welche den von den Verfassern berechneten Futterrationen zu Grunde gelegt sind. Als Ersatz für Hafer sind Futterrationen, bestehend aus Mais und Biertrebern oder aus Mais und getrockneter Schlempe, berechnet. Als Ersatz für Wiesenheu, Klee- und Luzerneheu werden Mischungen empfohlen, welche bestehen a) aus Stroh und einem proteïnreichen Kraftfuttermittel, b) geringen Strohmengen und einem proteïnarmen und proteïnreichen Futtermittel, c) aus Sägespänen mit einem proteïnreichen Kraftfuttermittel, d) aus Reisig mit einem proteïnreichen Kraftfuttermittel. Gewisse bekannte Zubereitungsmethoden der Futtermittel sind nicht aufser Acht zu lassen, so empfiehlt es sich vor allen Dingen beim Stroh, dasselbe mit heifsem Wasser anzubrühen oder mit Melasse zu durchfeuchten, da hierdurch die Schmackhaftigkeit und Bekömmlichkeit desselben bedeutend erhöht wird.

Im Anschlufs hieran wird der Anbau von Futterpflanzen empfohlen, die für das nächste Frühjahr möglichst zeitig ein ausgiebiges Futter geben oder noch für den verflossenen Herbst zu verwerthen waren.

Anknüpfend an seine früheren Mittheilungen hat A. Stutzer [2]) das alte von ihm angegebene Verfahren der künstlichen Verdauung durch weitere Studien vervollkommnet. Man kann die Verdauungsflüssigkeiten mehrere Monate lang verschlossen an einem kühlen und vor der Einwirkung directer Sonnenstrahlen geschützten Orte aufbewahren, ohne dafs eine Werthverminderung eintritt. Hinsichtlich der Löslichkeit der in verschiedenen Futtermitteln enthaltenen verdaulichen Eiweifsstoffe ist es bei Untersuchung von Futtermitteln, die aus Samen gewonnen werden, gleichgültig, ob die Substanz sehr fein gemahlen wird, oder ob sie eine Korngröfse von 0,5 bis 1,0 mm hat. Rauhfuttermittel sowie getrocknete Rüben-

---

[1]) Zeitschr. d. landw. Central-Vereins d. Prov. Sachsen, Juli 1893. — [2]) Landwirtschaftl. Versuchsstationen 1892, 40, 161 bis 175.

schnitzel zeigen in fein gemahlenem Zustande eine bessere Verdaulichkeit, als im gröber gemahlenen. Will man demnach bei verschiedenen Sorten von Rauhfuttermitteln relativ vergleichbare Zahlen bezüglich der geringeren oder gröfseren Löslichkeit der verdaulichen Eiweifssubstanz erhalten, so ist es unbedingt nöthig, die in Vergleich zu stellenden Materialien sehr fein zu mahlen. Das in Nahrungs- und Futtermitteln enthaltene und verdauliche Eiweifs wird keineswegs in allen Fällen mit gleicher Schnelligkeit durch die Einwirkung von Pepsin und Salzsäure gelöst. Bei Substanzen verschiedenen Ursprungs bestehen in dieser Hinsicht wesentliche Unterschiede, die auf specifische Eigenschaften der betreffenden Eiweifssubstanz zurückgeführt werden können. Durch das neue vom Verfasser angegebene Verfahren der fractionirten Verdauung erhält man Aufschlufs darüber, ob die in diesem oder jenem Futtermittel vorhandenen Eiweifsstoffe leichter oder schwerer verdaulich sind, während das frühere alte Verfahren nur gestattet, das Optimum der Verdaulichkeit aufzufinden.

D. Pflanzenproduction.

Das Capitel über „Bindung des atmosphärischen Stickstoffs durch die Leguminosen" ist wiederum durch Versuche von verschiedener Seite erweitert worden.

Während man längst weifs, dafs der freie Stickstoff der Luft bei Leguminosen mit Hülfe von Mikroorganismen in gebundenen Stickstoff übergeführt werden kann, kennt man bis jetzt noch nichts Genaueres über die Art dieses Vorganges. M. S. Winogradsky[1]) hat nun versucht, in einem stickstofffreien Medium ganz bestimmte Mikroorganismen aus dem Boden in Reincultur zu züchten, welche fähig sind, freien Stickstoff zu binden. Es ist dem Verfasser bis jetzt noch nicht gelungen, den in Frage kommenden Bacillus völlig zu isoliren, dagegen hat derselbe bei diesen Culturen durch zahlreiche Analysen den Stickstoffgewinn festgestellt und ebenso die morphologischen Eigenschaften des stickstoffbindenden Bacillus näher beschrieben.

Bei Anwendung von sterilisirtem Sand blieb nach Lawes und Gilbert[2]) die Knöllchenbildung ganz und gar aus und die Pflanzen zeigten ein sehr beschränktes Wachsthum und keinen Stickstoffgewinn. Wurde der Boden mit Bodenextract inficirt, so trat reichliche Knöllchenbildung und grofser Stickstoffgewinn ein, so dafs das Vielfache von dem in den Samen ausgesäeten Stickstoff in den Ernteproducten gewonnen wurde. Die Form der Knöllchen war bei den verschiedenen Leguminosen eine verschiedene und auch

[1]) Compt. rend. (1893) 116, 1385 bis 1388. — [2]) Journ. of the Roy. Agricultural Soc. 2 (4), 657 bis 702.

wiederum bei einer und derselben Pflanze eine verschiedenartige, je nachdem sie an den Hauptwurzeln oder Wurzelfasern auftraten. Die Resultate der Versuche sprechen für einen innigen Zusammenhang zwischen dem Gewinn der Leguminosen an Stickstoff und der Bildung von Knöllchen an den Wurzeln.

Nach Impfversuchen von Saalfeld[1]) stiegen in Folge einer Impfung die Erträge bei Lupinen auf Sandboden von 49 kg auf 214 kg pro Ar. Fruwirth-Mödling[2]) erhält bei seinen ausgeführten Impfversuchen bei Lupinen gleichfalls aufserordentlich günstige Resultate; geringe Mengen Impferde (1 Doppelcentner pro Hectar) liefsen schon bei seinen Versuchen eine Wirkung erkennen.

Die Frage, in welchen Fällen eine Bodenimpfung angebracht ist, wird von H. Wilfarth[3]) erörtert. Eine Wirkung kann nur dort stattfinden, wo es in dem Boden an den Bacterien der betreffenden Pflanze fehlt. Ferner mufs der Boden arm an Stickstoff sein, wenn die Wirkung auffallend hervortreten soll. Eine Impfung soll nur dann stattfinden, wenn man sich überzeugt hat, ob es nicht an anderen Nährstoffen fehlt oder thierische oder pflanzliche Feinde vorhanden sind. Dann mufs die Untersuchung der Wurzeln stattfinden; bemerkt man eine mangelhafte Knöllchenbildung und sind andere Gründe nicht erkennbar, so kann zum Impfversuch geschritten werden. Verfasser empfiehlt 10 bis 15 Centner Impferde pro Morgen, welche am besten einem Felde zu entnehmen sind, das im Vorjahre mit der betreffenden Pflanze eine gute Ernte gegeben hat.

Versuche über die Verbreitungsfähigkeit der Leguminosen-Bacterien im Boden von F. Nobbe, E. Schmid, L. Hiltner und E. Holler[4]) ergaben, dafs die Knöllchenbildung nur dort auftrat, wo die Impfung stattgefunden hatte. Das wesentlich Bestimmende für die Vertheilung der Knöllchen an den Wurzeln ist demnach die rechtzeitige locale Anwesenheit wirksamer Bacterien. Eine verspätete Impfung von oben ist oft unwirksam, da nur die jungen Pflanzenfasern inficirbar sind.

Die Bindung des Luftstickstoffs durch Kresse glaubt Bréal[5]) durch seine Versuche nachgewiesen zu haben. Die ersten Versuche, die Verfasser in nicht sterilisirtem Boden vornahm, ergaben einen nicht unbeträchtlichen Stickstoffgewinn. Der Versuchsraum war ammoniakfrei, geringe Mengen Algen, die sich auf der Oberfläche angesiedelt hatten und die nach der Untersuchung von Schlösing Sohn und Laurent atmosphärischen Stickstoff

[1]) Deutsche landw. Presse, XVIII. Jahrg., Nr. 102, S. 1033. — [2]) Ibid. XIX. Jahrg., Nr. 1, S. 6. — [3]) Deutsche landw. Rundsch. 1892, Nr. 8, 9, 10 u. 11. — [4]) Landwirthschaftl. Versuchsstat. **41**, 137 bis 138. — [5]) Ann. agron. 1892, **18**, 369.

assimiliren, können nach Ansicht des Verfassers nicht die Ursache des Stickstoffgewinns gewesen sein, dagegen können Mikroorganismen, welche nach Berthelot Luftstickstoff aufnehmen, eine Rolle gespielt haben. Deshalb wurde bei den weiteren Versuchen der Boden sterilisirt. Das Ergebnifs dieser letzten Versuche spricht ebenfalls für die Bindung des Luftstickstoffs durch die Kresse, bedarf jedoch der weiteren Aufklärung.

Auf die ausgedehnten Versuche über den Anbauwerth verschiedener Getreidespielarten von F. Heine[1]) kann an dieser Stelle nur aufmerksam gemacht werden.

Die physiologischen Functionen der Calcium- und Magnesiumsalze im Pflanzenorganismus werden von O. Loew[2]) besprochen. Beide Arten von Salzen sind absolut nöthig, dienen aber ganz verschiedenen Functionen. Während Ca-Salze mehr in den Blättern Verwendung finden, folgen die Mg-Salze mehr dem Samen. Schimper sucht den grofsen Nutzen der Ca-Salze ausschliefslich darin, dafs sie die giftige Oxalsäure unlöslich niederschlagen. Verfasser findet dem gegenüber die Erklärung für die Giftigkeit der Oxalsäure gerade darin, dafs sie die für den Pflanzenkörper nöthigen Ca-Salze fällt.

Auffallenderweise wirken Magnesiasalze bei Abwesenheit von Kalk giftig; bei Gegenwart genügender Mengen von Ca-Salzen kommt aber keine Spur dieser Giftwirkung zum Vorschein. Die Mg-Salze entfalten dann lediglich ihre ernährende Thätigkeit, die nach Bildung des secundären Magnesiumphosphats darin besteht, dafs dieses der Träger der Phosphorsäure für die Bildung von Nucleïnen, Plastin, der Caseïne und des Lecithins ist.

Ueber die Wirkung des Lichtes auf den Athmungsprocefs der Pflanzen sind von R. Purjewicz[3]) Versuche gemacht, die die Angaben Bonnier's und Magin's, dafs die Athmungsintensität bei den Pilzen durch das Licht vermindert wird, bestätigen; dagegen stellt sich, im Gegensatz zu den Angaben jener Forscher, bei der Mehrzahl der Versuche mit höheren Pflanzen heraus, dafs durch das Licht eine Steigerung der Athmungsenergie hervorgerufen wird.

Ueber die Einwirkung elektrischer Ströme auf das Wachsthum der Pflanzen stellte James Leicester[4]) Versuche an, die ergaben, dafs das Wachsthum der Pflanzen durch elektrische Ströme beschleunigt wird.

Die Ansicht Kunkel's über die elektrischen Ströme in den Pflanzen wird von O. Haake[5]) widerlegt. Nach Kunkel

[1]) Magdeb. Zeitung 1893, Nr. 84, S. 123. — [2]) Chem. Centralbl. 1892, 2, 248. — [3]) Forschungen auf dem Gebiete der Agriculturphysik 1892, 14, 442 bis 444. — [4]) Chem. News 1892, 65, 68. — [5]) Naturw. Rundsch., VII. Jahrg., S. 613 bis 615.

hat die Pflanzenelektricität ihre Ursache in dem rein mechanischen Vorgange der Wasserbewegung, die erst im Zellgewebe durch das Aufsetzen der ableitenden feuchten Elektroden angeregt wird; also nicht auf eine der Pflanze eigenthümliche Thätigkeit, sondern auf rein accessorische Umstände seien die beobachteten Ströme zurückzuführen. Haake weist hingegen durch seine Untersuchungen nach, dafs die Wasserbewegung nicht die Hauptursache der gemessenen beträchtlichen elektrischen Ströme ist, sondern dafs die letzteren von der Athmung abhängen, und zwar sowohl von der Sauerstoffathmung, als auch von der intramolekularen.

Ueber den Einflufs des Lichtes auf im Wasser suspendirte Bacterien liegen nur wenig Beobachtungen vor. H. Buchner und F. Minck[1]) stellten über diese Frage systematische Untersuchungen mit Typhusbacillen, Bacillus coli communis, Bacillus pyocyaneus, Choleravibrionen und mit verschiedenen Fäulnifsbacterien an, wobei die natürlichen Bedingungen möglichst nachgeahmt wurden. Das Resultat aller dieser Versuche lautet dahin, dafs das Licht auf die genannten Bacterienarten, wenn dieselben im Wasser suspendirt sind, einen gewaltigen, desinficirenden Einflufs ausübt. Diffuses Tageslicht wirkt schwächer als directes Sonnenlicht. Der Verfasser zieht aus seinen Beobachtungen folgende Schlüsse: 1) Da alle bisherigen Versuche verschiedener Autoren über das Verhalten der Bacterien im Wasser ohne Berücksichtigung des entscheidenden Einflusses der Belichtung angestellt wurden, so können die Resultate dieser früheren Versuche nicht mehr als mafsgebend erachtet werden. 2) Obwohl bei der Selbstreinigung der Flüsse und Seen aufser dem Lichte noch andere Factoren eine Rolle spielen, so mufs doch der Einflufs des Lichtes, gerade gegenüber den hygienisch in Betracht kommenden Bacterienarten (Typhus, Cholera, Fäulnifserreger), als ein entscheidender angesehen werden. Die Selbstreinigung der Flüsse und Seen, soweit dieselbe in einer Abnahme der Zahl der lebenden Bacterien besteht, findet durch diese Thatsache ihre volle und befriedigende Erklärung.

[1]) Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1892, 11, 782.

Metallurgie.

Von

E. F. Dürre.

Die Hüttenwerke haben im vergangenen Jahre wie im Vorjahre 1892 unter schlechten geschäftlichen Verhältnissen gearbeitet, besonders, nachdem in Nordamerika die in Verbindung mit der Silberkrisis aufgetretenen Preisstürze und Geldklemme ausgebrochen waren.

Dennoch bot die Weltausstellung zu Chicago vielseitige Veranlassung zum Studium der Fortschritte der Metallurgie und gab vielfach Anregung, auch speciell amerikanische Verhältnisse besonders zu untersuchen. Auch der im August abgehaltene Ingenieurcongrefs zu Chicago hat ebenfalls eine Reihe von bemerkenswerthen Fortschritten erkennen lassen, welche von mafsgebenden Fachleuten aus allen Theilen der Welt besprochen wurden und manche Aufklärung brachten.

Der Einflufs der durch vielfache Bereisung der Industriebezirke von Nordamerika gewonnenen neuen und neuesten Einblicke in das durchaus eigenartige, von der ausgebildetsten merkantilen Schulung sichtlich abhängige und stets geleitete Gewerbswesen hat bereits manchen europäischen Ingenieur und Geschäftsmann zu einer anderen Auffassung der amerikanischen Technik gebracht, als sie sich aus der Kenntniss der dortseitigen Veröffentlichungen herausgebildet hatte.

Als allgemeines Resultat der gewonnenen Anschauung darf man aber für das Gebiet der Metallurgie behaupten, dafs eine entschiedene Ueberlegenheit auf keiner Seite vorhanden und dafs, wenn Nordamerika in der energischen und rücksichtslosen Ausbeutung seiner natürlichen Hülfsquellen Grofses leistet, im Einzelnen noch überall viel europäischer Einflufs, namentlich in wissenschaftlicher Hinsicht, zu bemerken ist.

An Berichten über die metallurgischen Verhältnisse auf der Weltausstellung in Chicago sowohl wie über amerikanische metallurgische Zustände sind zu erwähnen:

Dürre, Die amerikanische Metallurgie auf der Weltausstellung zu Chicago 1893. In diesem Berichte hat der Verfasser vor Allem die im Mining Building vorhanden gewesenen Einzelausstellungen der Vereinigten Staaten beschrieben und alle Einzelheiten angeführt, über welche Nachweise vorhanden waren. Da zur Zeit der Berichterstattung, Ende Mai und Anfang Juni, noch nicht alle Aufstellungen beendet waren, und da überhaupt manche Staatsausstellungen wenig genauere Nachweise boten, mufste die Arbeit eine ungleichmäfsige werden und bleiben. Erheblich Neues und Interessantes boten die Staaten Pennsylvanien, New-York, New-Jersey, West-Virginia, Nord-Carolina, dann Missouri und Michigan, Dakota, Montana, Oregon, Colorado, Arizona, Utah, Nevada und Californien.

Daran schlossen sich als amerikanische Landestheile einerseits Canada, andererseits Mexico. Die mittel- und südamerikanischen Staaten boten nichts der Bedeutung ihrer metallurgischen Industrie Entsprechendes.

Aufser diesen staatlichen Einzelausstellungen waren verschiedene, zuweilen recht interessante Collectivausstellungen vorhanden von Berglehranstalten, Mineraliengeschäften, sonstigen Interessengruppen und Einzelnen veranstaltet, welche dazu beitrugen, das Bild zu vervollständigen.

Am schlechtesten war das amerikanische Eisenhüttenwesen vertreten, wie auch mancherseits hervorgehoben worden, dafs den grofsen Aufwendungen, welche Andere, z. B. die deutsche Eisenindustrie zum Theil auf Drängen ihrer Ausstellungsbehörden gemacht, von Amerika aus so wenig durch gleiche und bessere Darbietungen entsprochen worden ist[1]).

Erleichtert wurde die Berichterstattung und das Studium der amerikanischen hüttenmännischen Verhältnisse noch erheblich durch das von der Scientific publishing Co. in New-York herausgegebene Sammelwerk: Mineral industry, its statistics, technology and trade in the United States and other countries from the earliest times to the End of 1892. Dasselbe ersetzte Manches, was in Chicago fehlte, und bildete einen sehr guten statistischen Führer für die Amerika bereisenden Berg- und Hüttenleute.

Ein etwas später begonnener, mehr das Eisenhüttenwesen berücksichtigender Bericht ist von Dr. Wedding geliefert und in Stahl und Eisen veröffentlicht (S. 726, 799, 835, 880, 923, 974, 1029, 1075)[2]).

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1893, S. 838, 858, 900, 1200, 1455. — [2]) Auf beide Berichte ist an verschiedenen Stellen im Folgenden Bezug genommen.

Den Gesammteindruck der amerikanischen Verhältnisse, wie er sich beim Bereisen des Landes und beim Besuch der Ausstellung gebildet hat, schilderte Dürre in einem Vortrage vor der Hauptversammlung des Vereins deutscher Ing. in Barmen 14. August 1893[1]).

R. Volkmann lieferte für die österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen umfängliche Berichte über Hüttenwesen auf der Ausstellung in Chicago, wie auch im übrigen Amerika. Der Ausstellungsbericht beginnt S. 415; wird fortgesetzt S. 429, 443, 455, 483, 496, 508, 599, 643, 653; demnächst finden sich folgende Artikel über Amerika:

Roheisenproduction S. 161, Stahlproduction S. 337, Holzkohlenroheisenindustrie S. 356, Verbrauch an Bahnschienen S. 361, Eisen- und Stahlindustrie S. 538, 548, 559, 630, worauf verwiesen werden mufs.

Auch die englische und französische Literatur enthalten vielfache Berichte, deren Inhalt sich aber selbstredend mit den vorher genannten Quellen deckt.

Bezüglich allgemeiner Arbeiten auf dem Gebiete der gesammten Metallurgie sind gröfsere Veröffentlichungen nicht zu erwähnen, welche das ganze Gebiet umfafsten.

Einen Vortrag über Elektrometallurgie und ihre Ziele hielt Dürre am 7. März in der Elektrotechnischen Gesellschaft zu Köln, welcher das Geleistete und das zu Leistende neben einander stellt und die verhältnifsmäfsige Geringfügigkeit der bisher erzielten Resultate kennzeichnet[2]).

Von der seit einiger Zeit erscheinenden Encyclopédie chimique sind mit dem V. Bande: Anwendungen der unorganischen Chemie, nachstehende Theile herausgekommen:

Allgemeines über Metallurgie und das Kupfer, von Gruner und Roswag;
Aluminium und seine Legirungen, von Wickersheimer;
Eisen und Gufseisen, von Bresson;
Stahl, von Bresson;
Silber, von Roswag;
Entsilberung der Bleierze, von Roswag;
Gold, von Cumenge et Fuchs;
Nickel und Kobalt, von Villon.

Unter der Presse befinden sich: Zinn, Zink, Blei[3]).

Ueber die anderen Erscheinungen im Buchhandel wird bei den einzelnen Metallen Bericht zu erstatten sein.

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1893, S. 1402. — [2]) Auszüglich Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 238. — [3]) Anzeigen der Annales des Mines, Januar 1893.

Metallurgie des Eisens.

Selbstverständlich nahmen, wie im Vorjahre, die Eisenwerke an der Entwickelung der metallurgischen Technik Theil, wenn auch die Zahl der Neuerungen von bleibendem Werth eine beschränkte blieb, da die Anstrengungen, den Markt auch unter veränderten schwierigen Verhältnissen zu behaupten, zunächst die intensivste Ausnutzung der vorhandenen Mittel anstreben liefs.

Die bereits im vorigen Bericht angedeuteten Mafsnahmen deutscher Vereine und Vereinsverbände zur Sicherung der Flufseisenverwendung im Bereich des Ingenieurbauwesens durch Aufstellung geeigneter, aus dem Zusammenwirken der producirenden und der consumirenden Factoren hervorgegangener Vorschriften blieben nicht ohne Einflufs auf das gesammte Gewerbe und vereinfachten namentlich die Prüfung der Fabrikate, für welche endlich durchgehends befriedigende Untersuchungsmethoden aufgestellt worden sind. Dafs damit aber die wissenschaftliche Aufklärung über die Beschaffenheit der Eisenfabrikate ruhen sollte, war nicht zu erwarten und auch nicht zu hoffen, und es bietet gerade das verflossene Jahr verschiedene interessante Neuerungen und Wendungen in der Frage der Eisenuntersuchungen.

In erster Linie mufs des zunehmenden Interesses gedacht werden, welches für die mikroskopische Untersuchung der Eisenfabrikate erwacht ist und zum ersten Male Früchte für die ausübende Praxis zu versprechen scheint.

Es ist bekannt, dafs seit Jahren Theoretiker und Techniker mit Texturuntersuchungen sich befafst haben, um hinter die Unterschiede im physikalischen Aufbau der bekannten Eisengefüge zu kommen.

Martens und Dürre begannen schon vor Decennien mit der Untersuchung von Gefügen an Brüchen von Roheisen[1]). Wedding verfolgte später neben Martens auch die Gefügeverhältnisse des schmiedbaren Eisens und bediente sich, wie Martens, des Schliffes mit zusätzlicher Veränderung der Oberfläche durch Aetzmittel, sowie durch verschiedene physikalische Behandlung (Anlassen etc.). Das Ergebnifs waren verschiedene Sammlungen photographisch aufgenommener vergröfserter Bilder der Schliffe, die in einer Reihe von Vorträgen den Vertretern der Praxis vorgeführt wurden, grofses Interesse erweckten, aber wegen der Umständlichkeit des Herstellungsverfahrens nur wenig zur Aufnahme und Benutzung anregten. Die grofse Schwierigkeit, vollkommen zweifellose Resultate

---

[1]) Vergl. Dürre, Eisengiefsereibetrieb, 3. Aufl. 1, 53.

auf diesem Wege zu erhalten, trat in einer Polemik zu Tage, welche anläfslich einer bestimmten neueren Schienensorte zwischen Martens und Wedding entstand, wobei eigenthümliche Erscheinungen hergestellter Schliffflächen, von dem einen als im Metall vorhandene Blasenräume, von dem anderen als Resultat des Herstellungsverfahrens Wedding's erklärt wurden[1]).

Diese Untersuchungsmethode hat nun im Vorjahre die ersten praktischen Resultate gezeitigt, welche seitdem mehrfach bestätigt sind.

Goetz aus Milwaukee zeigte dem Ref. bei dessen Besuch der South Chicago Works das daselbst mit reichen Mitteln errichtete mikrographische Laboratorium, in welchem A. Sauveur im Wesentlichen nach Angaben Osmond's u. A. die Arbeiten begonnen hatte und bestrebt war, die Einflüsse der Bearbeitung und der dabei obwaltenden Temperaturgrade auf die Textur der Producte zu untersuchen, da rein analytische Untersuchungen ein Ergebnifs nicht gehabt, d. h. zu einer Aufklärung verschiedener dort wahrgenommener Erscheinungen nicht geführt hatten.

Die vorläufigen Resultate der begonnenen Untersuchungen legte A. Sauveur August 1893 in einem Vortrage dem Ingenieurcongrefs, metallurgische Abtheilung, vor und zeigte den Unterschied des Gefügebaues in langsam abgekühlten Gufsblöcken mit und ohne nachheriger Bearbeitung durch Hämmer.

Die beigegebenen Phototypien zeigten merkwürdige Unterschiede in der Korngröfse bei nicht bearbeiteten und bearbeiteten Blöcken; in ersteren erkannte man ein relativ sehr grobes polyëdrisches Korn, durch zwischengelagerte Ausscheidungen noch leichter kenntlich gemacht, und in letzteren fand man dieses Korn anscheinend zerlegt in zahlreiche kleine Gefügeelemente.

Interessant ist die Uebereinstimmung dieser transatlantischen Beobachtungsresultate mit neueren, auf europäischen Werken dem Ref. vorgelegten und bekannt gewordenen Gefügeerscheinungen, welche Uebereinstimmung sich hoffentlich noch weiter bewährt[2]).

Gleichzeitig mit der Arbeit von Sauveur erschien auf dem Congrefs von Chicago eine Arbeit von Martens über die Kleinstructur des Flufseisens in Gufsblöcken und eine andere über „Mikroskopische Metallographie" von F. Osmond, der schon 1885 im Verein mit J. Werth der französischen Akademie eine Abhandlung über die „Cellularstructur" des Stahls vorgelegt hatte[3]).

Der Letztere kommt zu folgenden Schlufsbemerkungen, welche wohl durchweg der Sachlage entsprechen, da sie ohne alle übertriebenen Erwartungen gegeben sind.

---

[1]) Vergl. Stahl u. Eisen 1892, S. 406, 478, 530. — [2]) Vergl. Oesterr. Zeitschr. S. 524. — [3]) cf. Compt. rend. 100, 450, Fevr. 16, 1885.

„Wir sollen nicht versuchen, die theoretische Auslegung der Thatsachen zu geben, die wir umrissen haben. Die chemischen oder molekularen Veränderungen, denen der Stahl unterworfen ist, wenn bestimmte kritische Temperaturen auf ihn wirken, machen die Aufgabe aufserordentlich verwickelt und es ist schwer, selbst in hypothetischer Form eine befriedigende Lösung aufzustellen.

„Selbst das Werk der Beschreibung, d. h. der Herkunft der Stücke, ist unvollständig. Manche Fragen, sowie der Einflufs der Dauer der Erhitzung, sind noch nicht mit Ernst angegriffen worden; andere, z. B. der Einflufs von Schmieden und Walzen, eröffnen ein weites Feld der Untersuchung. Der Einflufs der anderen Nebenstoffe aufser der Kohle ist nur in wenigen Fällen bekannt.

„Trotz all dieser Lücken vermag aber die Metallographie des Stahls in Zukunft Dienste von praktischem Werthe zu leisten. Zwei Thatsachen oder Erfahrungen sehen wir als bestimmt an:

„1. Vergleicht man verschiedene Stahlarten in gleichem Zustande, d. h. nach absolut gleichartiger Behandlung, so ist ihr Kleingefüge ein Kennzeichen des Härtegrades.

„2. Vergleicht man Probestücke desselben Stahls in ungleichen Zuständen, d. h. nach verschiedener Behandlung, so wird das Kleingefüge zu einem Kennzeichen der Behandlungsweise des Stahls und besonders der Abkühlungsvorgänge.

„Namentlich in letzter Hinsicht wird die Kenntnifs des Kleingefüges berufen sein, die Ergebnisse der chemischen Analyse zu vervollständigen, doch bedarf es noch weiterer Ermittelungen, ehe ein Urtheil vollkommen frei von subjectivem Einflufs hingestellt werden kann.“

Man kann sich diesen Folgerungen nur anschliefsen und wünschen, dafs zunächst eine Relation zwischen den Texturbildern und den Factoren der Behandlung festgestellt werde.

Einen weiteren Beitrag zur Gefügelehre des Eisens lieferte G. Linck zu Strafsburg i. E., welcher das Krystallgefüge am Meteoreisen studirte. Eisen mit Widmanstätten'schen Figuren soll wesentlich aus zwei Eisennickellegirungen bestehen, dem Taenit und Kamacit, von denen die erstere die letztere sackartig umschliefst, diese aber octaëdrische Krystalle von plattenförmiger Gestalt bildet.

Bezüglich der Entstehung der Neumann'schen Linien stellte Linck eine andere Erklärung auf, deren Grundlage durch Untersuchungsergebnisse an künstlichen Eisenkrystallisationen gewonnen wurde [1]).

Ueber die Rolle des Sauerstoffs im Eisen hat M. P. Gladky verschiedene Untersuchungen ausgeführt und andere zusammen-

[1]) Stahl u. Eisen, S. 243.

gestellt, welche den Eintritt von Oxydationen an der Luft vielfach als Ursache der Sauerstoffgegenwart erkennen lassen[1]).

Ledebur unterwirft einige Stellen der Gladky'schen Arbeit (bezw. ihrer Wiedergabe in Stahl und Eisen) einer eingehenden Kritik, da er wiederholt als Gewährsmann herangezogen worden ist[2]).

Die Entgegnung Gladky's giebt nichts zu, als einige durch Ungenauigkeiten der Uebersetzer hervorgerufene Mifsverständnisse, bleibt aber sonst dabei stehen, dafs man bei der Schweifseisendarstellung gegen die Sauerstoffaufnahme wenig geschützt sei[3]).

Untersuchungen über den Einflufs des Ausglühens auf die physikalischen Eigenschaften von Eisen- und Stahldrähten hat Rudeloff angestellt[4]).

Ueber die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem physikalischen Charakter des Stahles verbreitet sich Will. R. Webster, Philadelphia[5]).

Ueber die Einwirkung des Kohlenoxyds auf fein vertheiltes Eisen und Mangan berichtet Guntz u. Särnström unter Vorlegen bestimmter Versuchsresultate[6]).

Ueber die Modificationen des Kohlenstoffs im Eisen hatte Ledebur bei dem Darlington-Meeting einen Vortrag vorgelegt, der auszüglich mitgetheilt worden ist[7]).

Für die Theorien der Eisenhüttenkunde und der Hüttenkunde anderer Metalle, ebenfalls sehr interessant, ist eine gröfsere Arbeit über die Kohlenstoffverbindungen der Elemente von A. O. Mühlhäuser erschienen. Leider wird hinsichtlich der Eisencarbide bemerkt, dafs ihre Zusammensetzung nicht bekannt sei, wogegen Mangancarbide zwischen Mn_3C und Mn_3C_2 angenommen werden und ein Siliciumcarbid CSi[8]).

An Lehrbüchern sind vor Allem zu nennen:

Wedding's Handbuch der Eisenhüttenkunde. Zweite Auflage, wovon des ersten Bandes erste Lieferung 1891 herausgegeben worden war und die zweite Lieferung im laufenden Jahre (1893) erschienen ist. Im Hinblick auf die weiter oben angeführten Studien über Texturlehre des Eisens ist besonders auf die Bearbeitung der Erscheinung des Kleingefüges, S. 124 u. ff., hinzuweisen, welche allerdings von den neueren Arbeiten wieder überholt sind[9]).

Ledebur's Handbuch der Eisenhüttenkunde. Zweite Auflage,

---

[1]) Stahl u. Eisen, S. 245; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 31, 34. — [2]) Stahl u. Eisen, S. 293. — [3]) Ibid. S. 1094. — [4]) Nach den Mittheilungen der Kgl. Versuchsanstalten, Oesterr. Zeitschr. S. 336. — [5]) Nach Transact. Americ. Inst. Min. Eng., Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 372, 577. — [6]) Teknisk Tidskrift 1893, S. 61; Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 488. — [7]) Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 596. — [8]) Vortrag im Chemical Club of the University of Chicago, demnach Oesterr. Zeitschr. S. 606. — [9]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1891 (1893).

erste und zweite Abtheilung, welches in knapper Form das Nothwendigste für das erste Studium und zum gelegentlichen Nachschlagen beim Betriebe bringt[1]).

Die chemischen Untersuchungen aus dem Bereich des Eisenhüttenwesens haben erhebliche Berücksichtigung gefunden, wie aus folgenden Angaben sich ergiebt, die aber auch allgemeine Methoden, Instrumente u. s. w. in sich schliefsen, soweit dieselben für das Eisenhüttenwesen von Interesse sind[2]).

Zur Kohlenstoffbestimmung im Eisen sind anzuführen die Arbeiten von Ledebur[3]), Göttig[4]), Hempel[5]), Lorenz[6]), de Koninck[7]).

Eine Fortsetzung seiner Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles liefert Leopold Schneider in der Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, S. 15, und behandelt unter D. die Phosphorbestimmung, für welche er nach Finkener's Anweisungen zu arbeiten empfiehlt, unter E. die Schwefelbestimmung[8]).

Eine Methode zur Trennung von Eisen, Mangan und Calcium von R. B. Riggs mit Hülfe von Ammoniumacetat und Bronze ist beschrieben im Journ. Analyt. und Applied Chemistry 1894, p. 94[9]).

Ein Vergleich in der Ausführung von Roheisenuntersuchungen auf Schwefel stellte die Crane Iron Co. (Catasauqua am Lehigh) an, indem sie gleiche Eisenproben an verschiedene amerikanische und europäische Laboratorien sandte. Die Resultate schwanken zwischen 0,05 und 0,024 Proc., und keine Methode zeigt klare Vorzüge. Es werden Vorschläge zur Verbesserung der Methode daran geknüpft[10]).

Ueber Fällen von Phosphorsäure neben Arsensäure durch Molybdän berichtet Babbit[11]).

Zur Analyse des Chromeisensteins machen E. Waller und H. T. Vulte Mittheilungen[12]).

Eine Maschine zur Herstellung von Erzproben hat H. L. Bridgeman angegeben[13]).

Zur Chrombestimmung als Chromsäure macht Perrault Vorschläge[14]).

Zur Schwefelbestimmung im Eisen mittelst jodometrischer Be-

---

[1]) Leipzig, Arthur Felix, 1892/93. — [2]) Bei der häufigen Wiedergabe derselben Arbeit in der technischen Literatur sind im Interesse des Lesers nur die Originalmittheilungen und bei ausländischen Quellen die vollständigsten deutschen Bearbeitungen in erster Linie berücksichtigt worden. — [3]) Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfl. S. 280. — [4]) Ibid. S. 321. — [5]) Ibid. S. 460. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. S. 635. — [7]) Ibid. S. 536. — [8]) Stahl u. Eisen, S. 365, 478. — [9]) Ibid. S. 119. — [10]) Nach Journ. Anal. and Appl. Chemistry: Stahl u. Eisen, S. 119, 431. — [11]) Stahl u. Eisen, S. 120, 429. — [12]) Nach Journ. Anal. and Appl. Chemistry: Stahl u. Eisen, S. 170. — [13]) Ibid. S. 244. — [14]) Nach dem Moniteur scientifique: Stahl u. Eisen, S. 247.

stimmung des Schwefelwasserstoffs giebt H. L. Payne nähere Anweisungen[1]).

In seinen Mittheilungen aus dem Neuberger Laboratorium bespricht H. v. Jüptner u. A. eine einfache Bestimmung des Aluminiums im Ferroaluminium[2]).

Ueber Rothe's Verfahren der Trennung des Eisens von anderen Körpern auf der Löslichkeit von Eisenchlorid, das überschüssige Salzsäure enthält, in Aether beruhend, wird durch Ledebur berichtet und seine Anwendung zur Bestimmung von Aluminium im Eisen und von Kupfer, Blei und Zink in Erzen beschrieben[3]).

Analysen von verschiedenen Bilbaoerzen finden sich nach Jernkontorets Annaler in Berg- und hüttenm. Zeitung 1893, S. 43.

Ueber verschiedene Eisenuntersuchungen aus dem Laboratorium der Geol. Reichsanstalt in Wien berichtet Berg- und hüttenm. Ztg. 1893, S. 90.

Eine neue Methode zur Kohlenstoffbestimmung in schmiedbarem Eisen und Stahl beschreiben O. Pettersson und Aug. Smith[4]).

Ein selbstregistrirendes Pyrometer führte Prof. Roberts-Austen dem Iron and Steel Institute vor[5]).

Ziegler beschreibt verschiedene Methoden zur Chrom-, Kupfer- und Nickelbestimmung in Stahlsorten[6]).

H. Rubricius beschreibt eine Bestimmung von Silicium im Roheisen[7]).

L. L. de Koninck-Lüttich beschreibt eine Bestimmungsmethode von Silicium und Aluminium im Handelseisen[8]).

W. Hampe hat Untersuchungen über die ungleiche Vertheilung des Mangans im Ferromangan angestellt, wonach der Gehalt zwischen 80,17 und 82,82 Proc. im selben Block schwankte[9]).

Verschiedene Methoden zur Chrombestimmung in Ferrochrom und Chromstahl bespricht A. J. Clark[10]).

In seinen Mittheilungen aus dem Neuberger Laboratorium bespricht H. v. Jüptner auch den jetzigen Stand der chemischen Untersuchung von Eisen und Stahl[11]).

Die jodometrische Eisenbestimmung in den Erzen bespricht E. Nikoul[12]).

H. Wdowiszewski beschreibt eine Schüttelmaschine für

---

[1]) Nach Journ. Anal. and Appl. Chemistry: Stahl u. Eisen S. 247. — [2]) Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 110. — [3]) Stahl u. Eisen, S. 333; Berg- und hüttenm. Ztg. S. 199, 234, 240. — [4]) Jernkontorets Annaler 1893, S. 293 bis 316; Stahl u. Eisen, S. 337; Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 132. — [5]) Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 354. — [6]) Dingl. Journ. 285; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 90. — [7]) Chem.-Ztg. 1893, S. 101; Stahl u. Eisen, S. 339; Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 140. — [8]) Rev. univ. des Min. 1893, p. 405. — [9]) Chem.-Ztg. 1893, S. 99; Stahl u. Eisen, S. 392. — [10]) Nach Journ. Appl. and Anal. Chem.: Stahl u. Eisen, S. 392. — [11]) Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 617. — [12]) Rev. univ. 1893, p. 58.

Phosphorbestimmungen, welche auf den Eisenwerken Kulebaki gut functionirt [1]).

Eine schnelle Phosphorbestimmung ist nach Macfarlane und Wilson auf dem Glengarnockwerke im Gebrauch und wird von denselben beschrieben [2]).

Ueber die Bestimmung von Phosphor und Arsen im Eisen berichten John Pattison und H. S. Pattison [3]).

Den Einflufs von Arsen bei der Phosphorbestimmung erörtert E. D. Campbell [4]).

Zur Phosphorsäurebestimmung giebt H. v. Jüptner Beiträge [5]).

Ueber technische Bestimmung von Mangan in Erzen berichtet A. W. Low [6]).

M. Arndt hat eine Gaswage (Oekonometer) construirt, welche dazu dienen soll, rasch und bequem den Kohlensäuregehalt in Rauchgasen zu bestimmen und dadurch die Leistung von Feuerungsanlagen zu controliren, ohne eigentliche Gasuntersuchungen auszuführen [7]).

Die Phosphorbestimmung im Flufseisen unter Anwendung eines Schüttelapparates beschreiben C. B. Dudley u. F. N. Pease [8]).

G. Lunge bespricht die gasvolumetrische Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl, indem er Bemerkungen Wedding's über seine Methode erörtert [9]).

Ueber das Dasymeter und Luftpyrometer von A. Siegert u. Dürr wird ausführlich berichtet [10]).

Analysen französischer u. a. Manganerze werden von A. Carnot mitgetheilt [11]).

Zur Schwefelbestimmung mittelst des Blum'schen Apparates macht E. M. verschiedene Vorschläge, den Apparat zu modificiren [12]).

Ueber die Zuverlässigkeit der gebräuchlichsten Methoden zur Kohlenstoffbestimmung finden sich Bemerkungen in der Verhandlung über gestellte Preisaufgaben und deren Lösungen [13]).

Eine längere Abhandlung über Analysen von Eisen und Stahl ist von J. Parry und J. J. Morgan veröffentlicht worden, welche die Ermittelung der verschiedensten Stoffe in den Kreis ihrer Besprechung zieht, u. A. Wolfram und Titan, dann die Eisenoxyde [14]).

---

1) Stahl u. Eisen, S. 430. — 2) Nach Iron and coal trade review 1893, p. 330; Stahl u. Eisen, S. 478. — 3) Nach Iron, p. 290; Stahl u. Eisen, S. 479; Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 202. — 4) Nach Journ. Analyt. and Appl. Chem. p. 2; Stahl u. Eisen, S. 480. — 5) Oesterr. Zeitschr. S. 617. — 6) Nach Journ. Analyt. and Appl. Chem.: Stahl u. Eisen, S. 608. — 7) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. S. 801; Stahl u. Eisen, S. 653. — 8) Journ. Anal. and Appl. Chem. p. 108; Stahl u. Eisen, S. 655. — 9) Stahl u. Eisen, S. 655. — 10) Oesterr. Zeitschr. S. 291. — 11) Ann. des Min. [9] 4, 189. — 12) Stahl u. Eisen, S. 686. — 13) Oesterr. Zeitschr. S. 603. — 14) Nach Industries in Stahl u. Eisen, S. 895.

Trennung von Nickel und Kobalt bei Eisenproben bespricht H. v. Jüptner[1]).

Ueber Gaserzeuger für Laboratorien berichtet A. Kayfser — Hütte Vulkan — und giebt die genaue Construction eines derartigen Apparates an[2]).

R. Borchers berichtet über einen Probirofen für Gas mit Regeneration, gebaut in der Niederrheinischen Hütte[3]).

Ueber Neuerungen an chemischen Wagen, die namentlich eine Beschleunigung der Arbeit zum Zweck haben, werden von C. Schierholz, W. Kuhlmann und Sartorius Angaben gemacht[4]).

Blass hat sehr interessante Versuche zur Bestimmung von Flammentemperaturen angestellt[5]).

Allgemeines über Eisenerze.

Aufser mit der Zusammensetzung beziehungsweise Untersuchung der Eisenerze haben sich einige Fachleute auch mit den allgemeineren Verhältnissen der Eisenerze beschäftigt und namentlich haben die Berichte über Chicago erneute Veranlassung geboten, sich mit den weniger bekannten nordamerikanischen Erzen zu befassen. Der Referent hat in seinem bereits weiter oben angezogenen Bericht über die amerikanische Metallurgie in Chicago nahezu alle Angaben gebracht, die daselbst über Eisenerze gemacht worden waren[6]).

Einzelne besondere Angaben sind im Folgenden erwähnt.

Die Messabilagerstätte in Minnesota bespricht nach einer älteren Arbeit von Horace V. Winchell Dr. Wedding[7]).

Mexico als eisenerzeugendes Land ist der Gegenstand einer Besprechung von Robert T. Hill, wonach Eisenerze ziemlich verbreitet sind, Kohlen aber nur im Nordosten, nahe am Eaglepafs, vorzukommen scheinen. Bekannt ist der berühmte Eisenberg von Durango, den Humboldt für Meteoreisen hielt, der nach Reclus ganz Nordamerika hundert Jahre lang mit Eisenerz versorgen könnte, und andere Lagerstätten von grofser Ausdehnung, von denen jetzt die meisten in den Besitz amerikanischer Capitalisten gelangt sind und ihrer raschen Entwickelung entgegensehen dürften[8]).

Das Eisenerzlager am steyrischen Erzberge bespricht Kupelwieser in einem Vortrage vor dem österr. Architekten- und Ing.-Verein und giebt ein generelles Bild der dort üblichen Gewinnungsweise, der Eisendarstellung und ihres Umfanges[9]).

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. S. 616. — [2]) Stahl u. Eisen, S. 1045. — [3]) Ibid. S. 336. — [4]) Nach der Chem.-Ztg. in Stahl u. Eisen, S. 1096. — [5]) Stahl u. Eisen 1893, S. 20; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 203. — [6]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. S. 838 u. ff. — [7]) Stahl u. Eisen, S. 374. — [8]) Nach dem Engineering Magazine 1893, Nr. 5 in Stahl u. Eisen, S. 554. — [9]) Auszüglich Stahl u. Eisen, S. 568.

Eine interessante Arbeit über die Bewerthung von Eisenerzen bringt Bernhard Osann unter Berücksichtigung aller Hochofenverhältnisse und Nebenstoffe [1]).

Ueber Schmelzversuche mit phosphorhaltigen Eisenerzen berichtet Kjellberg, der dieselben in einem kleinen Uebungsofen der Bergschule Filipstad mit Erzen vom Gellivara ausgeführt hat [2]).

Ueber Eisenerzrösten im Flammofen berichtet Wiborgh [3]).

Directe Erzeugung von schmiedbarem Eisen aus Erzen.

Während in den Vorjahren mehrere Vorschläge zur directen Erzverarbeitung auf Schmiedeeisen angeführt und besprochen werden konnten, ist dies 1893 weniger der Fall. Es ist bekannt, dafs noch immer vereinzelte Versuche angestellt und ältere zeitweise fortgesetzt werden, doch anscheinend nur unter Ausnahmeverhältnissen und ohne nachhaltigen Erfolg.

Selbst die Amerikaner, welche früher wiederholt die Frage für einzelne ihrer Erzlagerstätten in Flufs gebracht und Verschiedenes vorgeschlagen hatten, scheinen darin nachgelassen zu haben und denken offenbar viel mehr daran, ihre Erzreviere in gute Verbindung mit den Kohlenrevieren zu bringen und durch Organisation grofsartiger Ver- und Entladungsstationen an den riesigen Wasserwegen unüberwindlich scheinende Entfernungen zu überbrücken, was aus den vorhandenen Arbeiten leicht ersehen werden kann.

Auf dem Congrefs von Chicago erschien deshalb nur eine Mittheilung über einen theilweise directen Procefs: ein Verfahren zur Erzeugung von Roheisen, gefeintem Eisen und gefrischtem Eisen von Alex Sattmann und Ant. Homatsch, Ingenieuren zu Donawetz-Leoben.

Kurz skizzirt, scheint das Verfahren in getrennter Erzreduction und Kohlung, getrennter Eisenschwerschmelzung und eventuell einem ebenfalls gesonderten Frischverfahren zu bestehen, was ein zu einem Sammelofen gehendes flüssiges Product geben soll. Erz und Brennstoff gehen gesondert nieder, treffen im Schmelzraum zusammen, wo die Schlacke entfernt und das Roheisen in den Frischofen gelassen werden kann.

Bezüglich der Einzelheiten mufs auf die durch Zeichnungen erläuterte Quelle verwiesen werden [4]).

Ein merkwürdiges Modell eines alten, angeblich vorchristlichen

---

[1]) Stahl u. Eisen, S. 986. — [2]) Oesterr. Zeitschr. S. 226. — [3]) Nach Jernkontorets Annaler: Oesterr. Zeitschr. S. 272. — [4]) Stahl u. Eisen S. 884; Oesterr. Zeitschr. S. 468.

Rennofens nebst Zubehör war in der pennsylvanischen Abtheilung des Mining Building in Chicago ausgestellt und ist vom Referenten beschrieben worden[1]).

Erzverarbeitung und Hochofenbetrieb einschliefslich Kokerei etc.

Auf diesem Felde ist ebenfalls eine rege Thätigkeit zu constatiren, obschon auffällige Neuerungen nicht stattgefunden, sondern mehr die Betriebsintensitäten der Gegenstand der verbessernden Bestrebungen waren.

Die erneute und von Vielen wiederholte Bereisung Amerikas gab auch hier Veranlassung, Eigenes und Fremdes zu vergleichen und besonders die Thatkraft und Umsicht der Amerikaner bei Bewältigung von Transportschwierigkeiten, bei der Ueberwindung von Hindernissen aller Art zu bewundern, während andererseits ihre ungeheuren Hülfsquellen, der Reichthum und die Reinheit ihrer Erze Staunen und Neid erregten. Zu directen Vergleichen bot sich keine Veranlassung, da Zoll und Marktverhältnisse in Nordamerika ganz andere Betriebs- und Geschäftsunterlagen geschaffen, als man sie auf dem europäischen Continent gewöhnt ist.

In der Technik selbst ist auch beim Hochofenbetrieb in der Neuen Welt das Bestreben ausgeprägt, die Betriebsintensitäten, die ja bekanntlich schon immer sehr grofs waren, noch zu steigern und alle Nebeneinrichtungen zu verbessern.

Die grofsartigen Schiffsentladevorrichtungen auf den Süd-Chicagostahlwerken der Illinois Steel Co., mittelst welcher die gröfsten, auf dem Michigan vom Oberen See her anlangenden Erztransportschiffe in wenigen Stunden entladen werden, die Aufzüge in Braddock bei Pittsburg und Anderes können hier nur gestreift werden.

Die Eigenart der nordamerikanischen Erze hatte der Referent Gelegenheit, in einer theilweise auf ganz neuen Ermittelungen sich gründenden Beschreibung des ältesten amerikanischen Anthracithochofenbetriebes zu Catasauqua am Lehighflufs zu besprechen, die zwar erst 1894 erschien[2]), doch noch zu den Arbeiten des Vorjahres gehört[3]). Auch in der schon citirten Arbeit: Die amerikanische Metallurgie auf der Weltausstellung etc. finden sich zum Theil ausführliche Angaben über ältere und neuere Eisenerzaufschlüsse z. B. die im nördlichen Minnesota, für die der Hafenort Duluth am Oberen See einen bedeutungsvollen Verfrachtungspunkt bildet; ebenso Angaben über die von den Erz- und Kokstransporten durchmessenen Luftlinien.

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. S. 839. — [2]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. S. 258. — [3]) Metallurgische Notizen aus New-Jersey und dem Lehighthal, ibid. S. 1597.

Einen Ueberblick über die Betriebspraxis amerikanischer Hochöfen giebt E. C. Potter von Chicago in einem Vortrage auf dem Ingenieurcongrefs [1]).

Nach Potter bedeutet das Anblasen des Edgar Thomson-Hochofens A in 1879 den Beginn einer neuen Aera, obschon es nicht die Geburt der ersten Anwendung von Wissenschaft auf Industrie genannt werden könne.

Bekannt sind die raschen Steigerungen der Production in den auf den Ofen A folgenden Oefen B, C, D, E etc. Wenn die gewöhnlichen amerikanischen Hochöfen 350 bis 400 Tonnen wöchentlich machten, erzielte der um 30 Proc. weniger geräumige Ofen A regelmäfsig 650 Tonnen wöchentlich. Der gröfsere demnächst erbaute Ofen B kam bald in den Ruf, 1200 Tonnen wöchentlich zu machen und seine Nachfolger verdunkelten dies noch, jeder den vorhergehenden übertreffend, bis eine Wochenproduction von 1400 bis 1500 Tonnen ein regelmäfsiges Verhältnifs und das Werk zu Braddock das Mekka der Hochofenleute beiderseits des Atlantischen Oceans geworden war.

Der einzige Einwurf, den die europäischen Fachgenossen bei der Beurtheilung des „rapid driving“ machen konnten, war der grofse Brennstoffverbrauch, den die Amerikaner auch eingestanden, ohne deshalb von der einmal beliebt gewordenen „raschen Gangart“ abzulassen.

Die Verhältnisse blieben so bis 1885, in welchem Jahre Versuche zur Ermäfsigung des Brennstoffaufwandes auf den Süd-Chicagohochöfen begannen, deren frühere Geschichte durch einen Vortrag vor dem englischen Iron and Steel Institute bekannt geworden war [2]).

Es genügt, folgende Ziffern hervorzuheben:

Anfang 11. April 1885:
Production 1055—1148 Tonnen wöchentl., Koks 2506—2676 Pfd. pro Tonne.
Abschlufs 12. Nov. 1887:
Production 1255—1449 Tonnen wöchentl., Koks 1759—1867 Pfd. pro Tonne.

Nachdem die Möglichkeit des geringeren Brennstoffverbrauchs unter Beibehaltung des raschen Ganges erwiesen, ging man in Amerika auf dem betretenen Wege weiter, indem man gleichzeitig auch auf die Auskleidung der Oefen achtete.

Gayley, der Leiter der Braddockwerke (Edgar Thomson), erreichte eine Productionsgröfse von 623 Tonnen in einem Tage, 3203 Tonnen in einer Woche und 12800 Tonnen in einem Monat. Einer seiner Oefen hatte dabei April 1893 37 Betriebsmonate hinter sich und 370000 Tonnen Metall geliefert; das machte etwa

---

[1]) Transactions American Institute of Mining Engineering. — [2]) Journ. of the Iron and Steel Institute 1887, p. 163.

11000 Tonnen monatlich, und der Ofen war noch so gut erhalten, dafs ihm noch über 30000 Tonnen zuzutrauen waren, so dafs schliefslich auf einer Zustellung 400000 Tonnen erblasen worden wären!

Potter führt als Vergleich hierzu einen Hochofen der Illinois Steel Co. an, welcher bei 8150 Cubikfufs Capacität oder 230,8 Cubikmeter Folgendes ergeben hatte:

	Tonnen	Pfund	Kilo
Gröfste Tagesproduction . . .	225	von 2 268	= 231 676
„ Wochenproduction . .	1430	„	= 1 472 430
„ Monatsproduction . .	6127	„	= 6 308 800
Durchschnittlich täglich . .	197,6	„	= 203 463
Brennstoffverbrennung in der besten Woche pro Tonne	1824	=	804 pro Metertonne.
Brennstoffverbrennung im besten Monat pro Tonne	1925	=	848 „ „

Das Product war Giefsereiroheisen mit 75 Proc. No 1, mit 0,032 Proc. Schwefel (Monatsdurchschnitt).

Im Gegensatz hierzu wird bemerkt, dafs derselbe Ofen 1879 350 Tonnen die Woche regelmäfsig gemacht und 3500 Pfd. Koks pro Tonne gebraucht habe, d. h. 1544 kg pro Metertonne Eisen!

Schliefslich bespricht Potter noch die Zusammensetzung des Bessemerroheisens, die Wirkung der zuerst bei den Edgar Thomson-Oefen durch Jones angewandten Mischer, weist auf die guten Resultate anderer Bezirke, besonders im Süden hin, streift die Anthracit- und Holzkohlenbetriebe und gelangt dann zu einzelnen Eigenthümlichkeiten amerikanischer Anordnungen, welche besonders in der möglichsten Verdoppelung oder Vervielfachung aller Apparate und Zubehörungen gipfelt, um stets gegen Betriebsunterbrechungen gesichert zu sein[1]).

Ueber die Ausdehnung der Holzkohlenroheisenindustrie in den Vereinigten Staaten berichtet unter Vorlage statistischen Materials R. Volkmann-Chicago[2]).

Eine ganz neue nordamerikanische Anlage, in Buffalo belegen, veröffentlicht das Iron Age vom 13. April[3]).

Die oftmals aufgegriffene Frage der Regeneration der Hochofengase, d. h. ihrer Verbesserung mittelst Durchleitung durch glühende Kohlen, wird neuerdings durch Schmidthammer einer rechnerischen Behandlung unterzogen, ohne bestimmte Vorschläge zu machen[4]).

Th. Jung berichtet über neuere Erfahrungen in der Anwendung von Kohlensteinen beim Gestellausbau der Hochöfen[5]).

---

[1]) Stahl u. Eisen, S. 788; Oesterr. Zeitschr. S. 510. — [2]) Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 356. — [3]) Stahl u. Eisen, S. 552. — [4]) Ibid. S. 640. — [5]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. S. 279; Oesterr. Zeitschr. S. 160.

Ueber Erfahrungen mit Kohlenziegeln in schwedischen und anderen Hochöfen berichtet Wiborgh, indem er auch Bleiöfen mit berücksichtigt[1]).

Ueber Verarbeiten von Titaneisenerzen im Hochofen hat A. J. Rossi Mittheilungen gemacht, welche durch Analysen belegt werden und auf Erfahrungen mit zwei Hochöfen von bezw. 5 und 15 Tonnen Tagesproduction beruhen. Das Geheimnifs besteht anscheinend darin, die Reduction von TiO_2 zu verhüten, also nur die Eisenverbindungen selbst zu reduciren, was durch Innehaltung bestimmter Temperaturgrenzen erreicht werden könne[2]).

Eine neue und originelle Verwendung von Hochofenschlacken dürfte die zu Farbe sein, welche in dem farbenbedürftigen Amerika (zu Anstrichen der immer noch vorherrschenden Holzbauten: Framehouses) zuerst versucht worden ist und gute Resultate ergeben hat[3]).

Ueber Verbrennung im Gestell des Hochofens und desfallsige Versuche berichtet W. van Vloten. Die Zusammensetzung der mit einem besonders construirten Apparat entnommenen Gase beweist, dafs sich in dem unteren Theile des Hochofengestelles auch oxydirende Vorgänge abspielen, allerdings nur innerhalb eines gewissen Raumes vor und über den Formen. Darüber hinaus war freier Sauerstoff nicht mehr nachzuweisen, der auch beim Betrieb mit hoch erhitzter Luft zur Bildung von Kohlensäure völlig verbraucht wird, ehe Kohlenoxyd entsteht, welches nur selten neben Sauerstoff und dann nur in geringfügigen Mengen sich nachweisen läfst.

Freier Wasserstoff findet sich in allen Gasproben; dafs in den Gichtgasen bis 4 und 6 Volumprocente davon auftreten, liegt an der Wasserzersetzung der aufgegebenen Materialien, welche zu der Wirkung der Zersetzung der Windfeuchtigkeit tritt[4]).

Unter der Ueberschrift: Metallurgische Irrthümer bespricht Hilgenstock-Hörde die Aeufserungen Stead's über Saniter's Verfahren zur Entschwefelung des Roheisens mittelst Calciumchlorid und Kalk. Versuche in Hörde haben die Zweifel Hilgenstock's an der Wirksamkeit des Verfahrens anscheinend bestätigt. Das Abstechen von Thomasroheisen in eine nach Saniter's Angaben präparirte Pfanne ergab einen Schwefelrückgang von 0,298 auf 0,202 Proc., eine Abnahme, die zu keinem weiteren Versuch im Grofsen Veranlassung gab.

Versuche im Kleinen ergaben weiter, dafs die Wirkung des Chlorids nicht eintritt, sondern nur eine Verflüssigung entsteht, die dem Kalk zu Gute kommt. Die Wirkung des Kalkes allein ist

---

[1]) Jernkontorets Annaler, p. 19; Oesterr. Zeitschr. S. 238. — [2]) Nach Trans. Amer. Inst. of Min. Eng.: Oesterr. Zeitschr. S. 258. — [3]) Nach der Malerzeitung in Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 142; Oesterr. Zeitschr. S. 284. — [4]) Stahl u. Eisen, S. 26.

aber nicht unmittelbar entschwefelnd, da Gyps und Eisen, zusammengeschmolzen, nach Finkener Eisenoxydul, Schwefeleisen und Kalk geben. Erst wenn ein starkes Reductionsmittel dazu tritt, kann Schwefelcalcium und metallisches Eisen entstehen, was Hilgenstock durch Anführung verschiedener Versuche beweist.

Daher kann der Kalk ein gutes Hülfsmittel zur Entschwefelung im Hochofen sein, in den Converterprocessen ist er es nicht, weil sich stets Kalksulfat bilden mufs, dafs den Schwefel wieder an das Bad zurückgiebt[1]).

Neuere Methoden zur Entschwefelung des Roheisens, insbesondere zur Flufseisenfabrikation, bespricht G. Hilgenstock-Hörde[2]).

Einen Zusatz zum Saniter Entschwefelungspatent, bestehend in der Heranziehung eines Fluorids neben dem Chlorid (eines Erdalkalis), unterwirft derselbe einer scharfen Kritik, in welcher er gleichzeitig auf einen neueren Vortrag Stead's eingeht, welcher, neuere Resultate des Saniterverfahrens zusammenfassend, nochmals die Vortheile des letzteren als erwiesen hinstellt[3]).

Der Saniterprocefs an sich wird nach Mittheilungen von Saniter selbst an anderer Stelle besprochen[4]).

Ueber die Hochöfen von Ria der Firma Holtzer, Dorian u. Co. wird berichtet und der Betrieb mit anderen verglichen von T. Duthu[5]). Hervorgehoben sind die Erfahrungen, die man in Ria mit metallenen Gestellmänteln nach dem Muster der in Firminy früher schon angewandten gemacht hat[6]).

Ueber die Benutzung klarer Eisenerze liegen, nach mehrjähriger Arbeit, Erfahrungen vor, die sich besonders auf aufbereitete Erze beziehen und in den Vereinigten Staaten gewonnen sind. Sahlin berichtet darüber unter Anführung bestimmter Thatsachen, unter welchen besonders der im Anthracithochofen möglich gewordene Zusatz von 50 Proc. feiner Erze zu erwähnen sein dürfte[7]).

Georg Marienhütte hat sich ein Verfahren schützen lassen, um pulverige Kiesabbrände zusammenzubacken, und dadurch besser verwendbar zu machen[8]).

Ueber das Hängen der Gichten in den Hochöfen äufsert sich bezüglich einer Arbeit von van Vloten[9]) Duvaux[10]).

Ueber die Nebeneinrichtungen der Hochöfen ist wenig erheblich Neues zu bringen, obschon die Berichterstattungen über Amerika Vereinzeltes brachten, was nicht näher bekannt war. Zunächst sind die Winderhitzer zu erwähnen, deren Construction mehr

---

[1]) Stahl u. Eisen, S. 49. — [2]) Ibid. S. 455. — [3]) Ibid. S. 828. — [4]) Oesterr. Zeitschr. S. 353; Rev. univ. p. 184. — [5]) Stahl u. Eisen, S. 236. — [6]) Vergl. Jahrb. 1892, S. 292. — [7]) Jernkontorets Annaler 1893, p. 108; Oesterr. Zeitschr. S. 437. — [8]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. S. 1018; Oesterr. Zeitschr. S. 528 — [9]) Jahresb. 1892, S. 291. — [10]) Rev. univ. 1893, S. 327.

und mehr verbessert worden ist, um die Leistungsfähigkeit zu steigern. Am meisten herrschen die Cowper-Apparate vor, die mit sechsseitigen Canälen wabenartig versehen sind, welche durch entsprechende, radsternartig gestaltete Steine gebildet werden. In Grösse und Umfang ist man übrigens sehr weit gegangen und hat dadurch nicht allein höhere pyrometrische Ergebnisse, sondern auch gleichmäfsigere Leistungen erzielt.

In Nordamerika bevorzugt man auch noch einige andere Systeme, z. B. das von Cooper-Durham mit eisernen Röhren, besonders für Anthracitbetrieb. Besprochen sind diese und andere Modificationen, namentlich ein steinerner Apparat von Hugh Kennedy, modificirter Whitwell, in einem Vortrage von W. C. Coffin auf einem Meeting der Schuylkill Valley[1]).

Einen Koksmesser, d. h. einen Apparat zur Herstellung von an Kohlenstoffgehalt stets gleichmäfsigen Koksgichten, bespricht Dr. Wülbern, dem der Apparat unter Nr. 67778 patentirt worden ist. Es mufs auf die Beschreibung verwiesen werden, da dieselbe ohne Abbildungen nicht verständlich ist[2]).

Ueber Gebläsemaschinen speciell verbreitet sich ein Vortrag des bekannten Civilingenieurs Jul. Kennedy-Pittsburg und bespricht besonders eine von der P. Allis Co. erbaute horizontale Verbundmaschine[3]).

Zur Entwickelung eines für den täglichen Betriebsverbrauch sehr wichtigen Nebenapparates der Hochöfen, nämlich der Düsenstöcke, macht Fred. W. Gordon in Philadelphia einige Mittheilungen, die erkennen lassen, dafs er sich für den Ersten hält, welcher vom Windrohr ab dem Winde eine schräge Richtung zur Düse hin gegeben hätte. Dem kann allseitig widersprochen werden; es braucht nur auf die Hochofen- und Düsenstockzeichnungen in den deutschen Lehr- und Handbüchern verwiesen zu werden (vgl. Dürre, Anlage und Betrieb der Eisenhütten II, S. 213, wo der Düsenstock von Goedecke wiedergegeben ist), und wird in der Uebersetzung auch auf einen Düsenstock von van Vloten in Dortmund hingewiesen, der bei den Hochöfen der „Union" im besten Gange ist.

Die bei den Hochöfen angewandten Brennstoffe anlangend, ist nur wenig zu bemerken.

F. W. Lürmann versandte im Mai d. J. eine Broschüre über Leistungen und Vorzüge der Semet Solvay-Koksöfen, aus welcher ein Auszug sich in der Berg- und hüttenmänn. Zeitung (S. 413) mitgetheilt findet.

Zur Gewinnung der Nebenerzeugnisse bei der Koks-

---

1) Bearbeitet von L. O. in Stahl u. Eisen, S. 186. — 2) Ibid. S. 548. — 3) Ibid. S. 729.

fabrikation werden einige neuere Mittheilungen gemacht, die sich sowohl mit der Entwickelung des ganzen Industriezweiges, als auch mit der Zukunft desselben, namentlich hinsichtlich des Benzols, befassen [1]).

Ueber den Werth der Abhitze und des Gasüberschusses der Koksöfen wurden neuerdings genauere Aufstellungen gemacht, nachdem die Praxis bereits die Erfahrung gemacht, dafs nur da, wo die Dampfproduction durch die Abhitze gesichert war, die Gewinnung der Nebenproducte Vortheil brächte [2]).

Ueber amerikanische Koks berichtet zum Theil nach D. Week's Beiträgen für den amerikanischen Census 1885 Wedding in seinen Ausstellungsbriefen [3]).

Ueber eine neue Methode zur Ermittelung der Brennstoffzusammensetzung im Grofsen berichtet H. von Jüptner in den Mittheilungen aus dem Neuberger Laboratorium [4]).

Untersuchungen über das Dowsongas macht Trillich bekannt, welche die Verwendbarkeit desselben zu beurtheilen gestatten [5]).

Ueber Benzolgewinnung bei der Steinkohlenverkokung macht Donath-Brünn ausführliche Mittheilungen unter Berücksichtigung neuester Patente etc. [6]).

Die Darstellung des schmiedbaren Eisens.

Der im Vorjahre bereits bestätigte Rückgang des Schweifseisens gegen das Flufseisen vollzieht sich in immer weiterer Verbreitung und dürften die Betriebe, welche sich mit der Darstellung des ersteren befassen, bald eingehen, wenn nicht besondere locale Verhältnisse das Beibehalten jener Methode begünstigen.

Trotzdem findet Stead Veranlassung, im Frühjahrsmeeting des Iron and Steel Inst. zu London nochmals über Puddeleisen und den Puddelprocefs überhaupt zu sprechen [7]).

Die zunehmende Wichtigkeit des Flufseisens und der Flufseisenprocesse geht noch besonders hervor aus dem Reichthum der Fachliteratur hinsichtlich der Anwendungen des Flufseisens, seiner Prüfung und der Aufsuchung neuer Eisenverbindungen als Zusätze zu dem Flufseisen für hochgradige Leistungen.

Es sind deshalb zunächst die entsprechenden Arbeiten anzuführen gewesen, ehe auf die Fabrikationsmethoden selbst eingegangen werden konnte, denn man würde sich ohne diese Hinweise nicht leicht von der allseitigen Thätigkeit auf diesem Gebiete eine deutliche Vorstellung haben machen können.

---

[1]) Stahl u. Eisen, S. 59. — [2]) Ibid. S. 595. — [3]) Ibid. S. 923. — [4]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1893, S. 84, 420, 434. — [5]) Oesterr. Zeitschr. S. 485. — [6]) Ibid. 1893, S. 639. — [7]) Auszugsweise ibid. S. 355.

Allgemeines über die Flufseisendarstellung ist in neuester Zeit nicht veröffentlicht. Immer waren es einzelne Bezirke oder Processe, deren bezügliche Kennzeichen zusammengestellt und erörtert waren. Sie werden an gehöriger Stelle angeführt, obschon sie durchschnittlich nichts oder wenig Neues gebracht, wohl aber beigetragen haben, das Bild der Flufseisenindustrie abzurunden.

Die Flufseisenwerke Belgiens werden von L. de Laveleye im Moniteur des intérêts matériels ausführlich und namentlich hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit und der daraus hervorgehenden nationalökonomischen Wichtigkeit besprochen [1]).

Ueber Schmieden, Pressen oder Walzen des Flufsmetalles hat Professor Ångström eine allgemeine Besprechung vorgelegt, die sich auch mit der Abmessung der Wirkungsgewichte von Hämmern und Pressen beschäftigte [2]).

Ueber das Richten und Schneiden des Stabeisens in Nordamerika berichtet Uhr und hebt besonders die Ansprüche der Amerikaner an das Aeufsere der Fabrikate hervor [3]).

Alfred E. Hunt schlug auf dem Ingenieurcongrefs zu Chicago eine neue Methode vor, Constructionsstahlsorten zu prüfen. Er will die Scheer- und Lochfestigkeit als Grundlage wählen und die Arbeitsleistung in jedem Falle graphisch auftragen; er benutzt hierzu einen autographischen Apparat, der die Arbeitsleistungen bei verschiedener Kraft anschreibt [4]).

Betreffs der Verwendung des Flufseisens, welche ja durch die vielfachen Untersuchungen der letzten Jahre weiter aufgeklärt und verbreitet worden ist, kann auf Versuche aufmerksam gemacht werden, welche Müller u. Bedorf gemacht haben, ein eigenes Hochbausystem zu errichten und durchzuführen. Es sind vollständig aus Profileisen errichtete Fachwerksbauten mit Hohlwandconstructionen und Verblendungen aus Steinen [5]).

Die umfassendste Verwendung des Flufseisens zu Kriegs- und Friedenszwecken ergab sich in der Ausstellung von Friedrich Krupp in Chicago, über welche u. A. Wedding nach dem sehr schönen Katalog der Firma berichtet [6]).

Die Frage der Corrosion von Flufs- und Schweifseisen behandelte Dr. B. Kosmann und knüpfte daran Bemerkungen über den Zerfall von Legirungen. Von den Resultaten einer Arbeit von Helge Bäckström und Gunnar Pajkull ausgehend, die sich mit der Gasentwickelung und Gasbeschaffenheit beim Lösen verschiedener Eisen- und Stahlsorten in Säuren befafst, gelangt Kosmann zu Folgerungen über die Zustände des Kohlenstoffs im Stahl

---

[1]) Stahl u. Eisen, S. 991. — [2]) Jernkontorets Annaler 1893, p. 48; Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 394. — [3]) Jernkontorets Annaler 1893, p. 68. — [4]) Nach Iron and Coal trade's Review 1893, p. 263 in der Oesterr. Zeitschr. S. 577. — [5]) Stahl u. Eisen, S. 111. — [6]) Ibid. S. 835.

und Eisen und über die verschiedenen Wärmetönungen dieser Verbindungen[1]).

Ueber einige Ergebnisse bei der Prüfung von Augenstäben amerikanischer Eisenbrücken wird nach amerikanischen Quellen berichtet[2]).

Audra veröffentlicht im Génie civil Nr. 12 vom 21. Januar 1893 ausführliche Mittheilungen über eine Wasserleitung aus Flufseisenblech, welche in einem Vororte von Paris angelegt worden ist[3]).

Mehrtens theilt die Prüfungsresultate bei der Abnahme von Martinflufseisen für die Fordonbrücke mit, welche den Stand der Angelegenheit erkennen lassen[4]).

Eine der bedeutenderen Eisenbauten, die Moldauthalbrücke bei Červena, wird von O. Meltzer ausführlich dargestellt und beschrieben, wobei auch die deutschen Arbeiten über Flufseisen berührt und Einiges daraus kritisirt wird[5]).

Ueber Lieferung und Aufstellung eiserner Brücken hat das k. k. Handelsministerium grundsätzliche Bestimmungen erlassen, welche veröffentlicht sind[6]).

Die Fabrikation biegsamer Metallröhren aus Eisen und anderen Metallen bespricht Jul. von Hauer[7]).

Für den Eisenverbrauch interessant sind Erfahrungen mit Stahl- und Eisenflaschen zur Aufnahme stark comprimirter Gase, über welche Kaselowsky im Verein für Eisenbahnkunde berichtete[8]).

Mehrtens hat dem Ingenieurcongrefs zu Chicago einen Vortrag über die Verwendung des Flufseisens für Brückenconstructionen geliefert, dessen deutschen Wortlaut Stahl und Eisen, S. 581 wiedergiebt. Der Vortrag enthält auch zwei Tabellen über die aus Flufseisen ausgeführten Brückenbauten.

Derselbe berichtet über Zerreifsversuche mit gelochten Probestäben ebendaselbst S. 805.

Ueber den Verbrauch an Eisenbahnschienen in den Vereinigten Staaten[9]) berichtet R. Volkmann.

Tetmajer bespricht in einem öffentlichen Vortrage den Einsturz der Moravabrücke in Serbien[10]).

Derselbe behandelt in derselben Quelle (22. Juli) die Verwendung des Thomaseisens als Nietmaterial auf Grund umfassender Abnahmearbeiten an schweizerischem Bahnmaterial[11]).

Manganstahl zu Eisenbahnrädern zu verwenden, ist endlich und nach vieler Mühe Hadfield, dem bekannten Technologen in

---

[1]) Zum Theil nach Zeitschr. f. anal. Chem. u. Berg- u. hüttenm. Ztg.: Stahl u. Eisen, S. 149. — [2]) Stahl u. Eisen, S. 194. — [3]) Ibid. S. 198. — [4]) Ibid. S. 275. — [5]) Ibid. S. 225. — [6]) Ibid. S. 238. — [7]) Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 335. — [8]) Glaser's Ann. S. 68 und Stahl u. Eisen, S. 256. — [9]) Oesterr. Zeitschr. S. 361. — [10]) Schweizer Bauztg. 1893, S. 10; danach Stahl u. Eisen, S. 376. — [11]) Stahl u. Eisen, S. 625.

Legirungssachen gelungen und die Ausführung hat die Taylor Iron and Steel Co. zu Highbridge, N. J., übernommen[1]).

Die Untersuchung und Herstellung von Verbindungen des Eisens anlangend, ist zunächst auf Hadfield's Untersuchungen über Eisenchromlegirungen hinzuweisen, welche A. Ledebur in Stahl und Eisen 1893, S. 14 bespricht. Hadfield giebt dabei zunächst eine Geschichte des Chroms, seiner Entdeckung und der ersten Versuche, Eisen und Chrom zu verbinden, durch Stodart u. Faraday, später durch Berthier angestellt. Erst ziemlich spät gelang es J. Baur in New-York, Chrom in den Stahl einzuführen nach einer Methode, die noch heute von der Chrome Steel Co. angewandt wird.

Hadfield bespricht die Darstellung des Ferrochroms, die Fundstätten der Chromerze, das Tiegel- und das Hochofenschmelzen, Eigenchaften und Benutzung des Ferrochroms, und geht alsdann zu dem Bericht über seine eigenen Versuche über, wobei aber auch Untersuchungen Anderer zur Besprechung gelangen.

Eine neue Eisenwolframlegirung legte A. Polek vor, welche von Biermann in Hannover geliefert war und in einer krystallinischen Grundmasse, aus 78,76 W, 15,94 Fe, 5,3 C = $Fe_2W_3C_2$, Krystalle enthielt, welche aufser Spuren von Kohlenstoff nur Eisenwolfram im Verhältnifs von 13,07 Fe und 86,4 W, also FeW_2 aufwies. Das spec. Gewicht dieser zur Herstellung von Wolframstahl geeigneten Substanz war 12,9 bis 13,04[2]).

J. Garnier hat im Stahlwerke der Cleveland rolling Mill Co. (Ohio) vergleichende Versuche mit Nickelstahl und gewöhnlichem Stahl gemacht, welche eine erhebliche Steigerung der Elasticitätsgrenze und Bruchfestigkeit bei nicht sehr veränderter Contraction und Dehnung ergaben, wenn der Charge von etwa 8200 kg Martinmaterial 245 kg oder nahezu 3 Proc. Nickel zugesetzt worden waren.

Die durchschnittliche Elasticitätsgrenze betrug beim Nickelstahl . . 33 kg
" " " " " gewöhnl. Stahl 24,6 "
Die Zerreifsfestigkeit belief sich dagegen beim Nickelstahl auf . . . 46,2 "
" " " " " " gewöhnl. Stahl auf . 38,2 "
Die Elasticitätsgrenze des Nickelstahls ist hiernach = 134 % } der des gew.
und die Zerreifsfestigkeit desselben = 120 " } Martinmaterials[3]).

Das Verhalten des Nickelstahls als Panzerplattenmaterial[4]) wird in einer Arbeit von Castner über Panzer ausführlich besprochen und über die Versuche berichtet, welche mit Geschützen gegen die verschiedenen Panzermaterialien angestellt worden sind

---

[1]) Nach Iron Age in Stahl u. Eisen, S. 670. — [2]) Nach Chem.-Ztg. in Stahl u. Eisen, S. 133. — [3]) Nach dem Génie civil, Stahl u. Eisen, S. 133. — [4]) Jahrb. 1892, S. 299 u. 315.

und zur Anerkennung entschiedener Vorzüge der Nickelstahlplatten geführt haben [1]).

Die Eisennickellegirungen sind noch besonders erwähnt im Anhang einer Arbeit über Nickel etc. von O. V. Zunächst wird das natürliche Vorkommen des Nickeleisens besprochen, dann die künstliche Herstellung, endlich die Eigenschaften, wobei auf die Arbeiten von Riley, Harrington und Garnier hingewiesen wird [2]).

Aufser zu Panzerplatten hat man den Nickelstahl auch zu Geschützen und zu Schiffsschraubenwellen (hohl) verwendet [3]).

Ueber Ferrowolfram berichtet Wm. H. Wahl und folgert aus seinen Untersuchungen, dafs der Sättigungspunkt von Eisen für Wolfram mit dem Verbindungsverhältnifs Fe_4W erreicht und dafs jeder Ueberschufs an Wolfram nicht gebunden sei.

Da Howe angiebt, dafs man verschiedentlich die Verbindung Fe_5W gefunden habe, und da Andere anführen, dafs Eisen und Wolfram sich in allen Verhältnissen verbinden könnten, bedarf die ganze Sache noch weiterer Aufklärungen [4]).

Ueber Manganstahl berichtet Ledebur unter theilweiser Benutzung einer Abhandlung von Howe und kritisirt hierbei die von Letzterem hervorgehobene gröfsere Brauchbarkeit zu verschiedenen Zwecken.

Ein eigenthümliches Product, welches in Chicago ausgestellt und Carborundum benannt war, veranlafst Wedding in seinen Artikeln aus Chicago, dasselbe, das einen Ersatz des Schmirgels bilden soll, sowie seine Eigenschaften und Darstellung näher zu beschreiben.

Es scheint wesentlich aus Kohlenstoff und Silicium zu bestehen, im Verhältnifs SiC, und wird als Krystallpulver zum Schleifen und Poliren verwendet. Durch Anmachen mit Porcellanerde etc. werden Schleifkörper gebildet [5]).

Ueber die Entmischung (Läuterung) der Legirungen und den Zerfall der Metalle bringt B. Kosmann interessante Mittheilungen, die sich an die Arbeit über die Corrosion anschliefsen und für die bei dem Schmelzen und Erstarren der Eisenverbindungen beobachteten Erscheinungen Wichtigkeit haben können [6]).

Für die Darstellung von metallischem Uran, Mangan und Chrom hat neuerdings Moissan elektrolytische Methoden angegeben, welche denen entsprechen, mit welchen man Magnesium und Aluminium darstellt. Man kann natürlich auch Eisenverbindungen auf diesem Wege herstellen, z. B. aus Chromeisenstein Ferrochrom.

---

[1]) Stahl u. Eisen, S. 137. — [2]) Ibid. S. 330. — [3]) Nach Eng. and Min. Journ. u. Iron, Oesterr. Zeitschr. S. 132. — [4]) Nach dem Journal of the Franklin Institute, Stahl u. Eisen, S. 258, 430. — [5]) Stahl u. Eisen, S. 799. — [6]) Ibid. S. 507.

Die Herstellungskosten sind angeblich gering, wenn billige Wasserkraft vorhanden ist[1]).

Aluminium hat noch immer als Raffinirungsmittel für andere Metalle seine Hauptbedeutung. A. Leo bespricht in dieser Hinsicht die gewonnenen neuen Erfahrungen recht vollständig, namentlich im Hinblick auf die Flufseisenindustrie[2]).

Ueber den Stahl- und Eisengufs mit Aluminiumzusätzen, den sogen. „Mitisgufs“, bringt Kuntze nähere Angaben, welche einerseits die Güte des Productes, andererseits aber auch die Kostspieligkeit des Verfahrens darthun, die zu einer Preissteigerung geführt hat[3]).

Knut Styffe äufsert sich ebenfalls über das Aluminium als Reinigungsmittel für andere Metalle[4]).

Was nunmehr die Darstellungsprocesse selbst anbetrifft, so hat man sich bemüht, nach allen Richtungen voranzuschreiten und hinsichtlich der Leistungsfähigkeit, Gleichmäfsigkeit und Güte der Producte einem Maximum zuzustreben, und so dem Flufseisen in allen Fällen die mühsam errungene Stellung dauernd zu sichern.

Bei der Betrachtung der Processe selbst fällt auf, dafs das Herdschmelzen immer mehr Boden gewinnt, und es ist sehr wahrscheinlich, dafs alle stärker zu beanspruchenden Fabrikate mit Vorliebe aus dem Herdofen hervorgehen werden, während für Massenartikel, wie gewöhnliches Constructionseisen, Schienen, Schwellen und dergleichen, der Converterbetrieb quantitativ am leistungsfähigsten bleibt und, da er, besonders auf basischem Futter, überraschende Leistungen erzielt hat, auch qualitativ als wettbewerbsfähig gelten darf.

Hinsichtlich der Converterprocesse sind folgende Mittheilungen in der Literatur hervorzuheben:

Palgen u. Tordeur haben Abhandlungen über den Thomasprocefs veröffentlicht, welche sich besonders auf belgische Verhältnisse beziehen, daneben auch die nächstgelegenen Bezirke Frankreichs und Luxemburg berücksichtigen. Pläne und Aufrisse erläutern die getroffenen Anordnungen der Apparate, und eine gröfsere Zahl von Analysen und Proben geben über Beschaffenheit von Materialien und Producten Auskunft. Auch die wirthschaftliche Seite, Herstellungskosten und Fabrikation finden Berücksichtigung[5]).

J. Meyer-Düdelingen läfst sich ein Verfahren schützen, Flufseisen in der Pfanne durch Ziegel aus Kohle und Kalk zu verarbeiten. Angemeldet 9. Januar 1893.

---

[1]) Nach Compt. rend. 347; Oesterr. Zeitschr. S. 227. — [2]) Stahl u. Eisen, S. 511. Siehe unter Aluminium. — [3]) Nach Glaser's Annalen, Stahl u. Eisen, S. 665. — [4]) Nach Jernkontorets Annaler, Oesterr. Zeitschr. S. 269. — [5]) Stahl u. Eisen, S. 101.

G. Hilgenstock bespricht in längerem Vortrage die Entwickelung des Entphosphorungsprocesses[1]).

Das Verfahren zum Ueberhitzen des Eisens in der Birne von Walrand und Legénisel mittelst reducirender Zusätze nach geschehenem Fertigblasen, ist in neuerer Zeit auf den Hagener Gufsstahlwerken zu Hagen zur Ausführung gekommen und wird mit Birnen von je 500 bis 700 kg Einsatz betrieben, welche 4000 bis 5000 kg Stahlformgufs in der Schicht zu liefern vermögen!

Dabei hat es sich gezeigt, dafs die hohe Temperatur, welche kleine Gufsstücke bei ihrer Herstellung beanspruchen, vollkommen sicher erreicht wird, dafs aber auch durch die eingetretene Ueberhitzung noch eine Behandlung zur Beruhigung des Bades ermöglicht wird, die höchst vortheilhaft auf die Qualität der Gufsstücke einwirkt.

Proben der letzteren ergaben bei 42 bis 50 kg Bruchfestigkeit 25 bis 22 Proc. Dehnung und 60 bis 50 Proc. Contraction. Nach Urtheil des Berichterstatters ist das neue Product dem Tiegelstahle an Qualität ebenbürtig, dem Mitisgufs dagegen weit überlegen.

Die ökonomischen Verhältnisse stellen sich erheblich vortheilhafter als bei dem Tiegelprocefs, selbst noch besser, als bei kleinen Herdofenbetrieben, weil das Rohmaterial vor Allem viel billiger ist.

Wenn daher das Verfahren wesentlich für den Stahlformgufs Bedeutung hat, kann man ihm dieselbe auch für bestimmte Ausnahmefälle des Grofsbetriebes zugestehen, was demnächst bewiesen werden soll[2]).

Otto Vogel legt in einer ausführlichen Studie die Umstände dar, welche zu einem Zurückgehen der Kleinbessemerei in Amerika geführt haben, und stellt Vergleiche bezüglich der ökonomischen und technischen Ergebnisse zwischen der Grofs- und Kleinbessemerei an, die selbstverständlich zum Nachtheil der letzteren ausfallen, noch mehr aber im Gegensatze zu dem Grofsbetrieb der Siemens-Martinöfen. Die Herstellung von Gufswaaren ist anscheinend von den Folgerungen aus den Vergleichen nicht berührt[3]).

Das gemischte Verfahren des Vorblasens in der sauren Birne und des Fertigschmelzens des Stahles im basischen Herdofen, wie es in Witkowitz betrieben wird (auch an anderen Orten, z. B. in Oberschlesien, hat man das Verfahren zur Ausführung gebracht), war der Gegenstand eines Vortrages von P. Kupelwieser (dem kürzlich ausgeschiedenen obersten Leiter des mährischen Haupteisenwerkes) auf dem Herbstmeeting des Iron and Steel Inst. zu Darlington, über welches R. M. Daelen berichtet[4]).

[1]) Stahl u. Eisen, S. 451. Über dessen und Stead's Veröffentlichungen, betr. die Entschwefelungsmethoden, ist bereits unter Hochofenbetrieb das Nähere berichtet worden. — [2]) R. M. Daelen, Stahl u. Eisen, S. 880. — [3]) Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 44. — [4]) Stahl u. Eisen, S. 894; Oesterr. Zeitschr. S. 579.

Bruno Versen in Dortmund beschreibt eine ihm patentirte Einrichtung, zum maschinellen Stampfen des Birnenfutters eingerichtet, um einen schnelleren Ersatz herbeiführen zu können [1]).

R. Akerman berichtete auf dem Chicagocongreſs über die jetzige Lage und den Zustand des Bessemerns in Schweden unter Rückblick auf die geschichtliche Entwickelung. Ledebur hat es übernommen, die wichtigsten Mittheilungen daraus zusammenzustellen [2]).

Sebenius bespricht die Erfolge mit einer centrifugalen Blockanordnung hinsichtlich der Erzielung blasenfreier Güsse [3]).

Das Herdschmelzen und die dazu nothwendigen Apparate sind Gegenstand folgender Besprechungen. Ueber die Martinöfen und die Martinstahlfabrikation verbreitet sich in einem sehr interessanten Aufsatz W. Sóltz in dem ungarischen Berg- und hüttenm. Jahrbuch, welche Arbeit von A. Semlitsch deutsch in der Oesterr. Berg- und hüttenm. Zeitung, Band 1 u. ff. veröffentlicht worden ist.

Auſser allgemeinen Darlegungen über das Verfahren, namentlich das basische, giebt der Verfasser verschiedene Betriebsdetails aus ungarischen Eisenwerken, die mit Braunkohlen arbeiten, bespricht die Ofenconstructionen, die Materialien für Gewölbe und Seiten, besonders die isolirenden Schichten, gelangt dann zur Charakteristik der Rohmaterialien, sowie des ganzen Processes.

Ueber Magnesiaziegel macht Dr. C. Bischof-Wiesbaden ausführliche Mittheilungen unter Anführung von Erfahrungen und Analysen [4]).

Eine längere abschlieſsende Besprechung des Martinverfahrens in Nordamerika wurde von H. H. Campbell auf dem Congreſs der Berg- und Hüttenleute in Chicago vorgetragen und umfaſst auf etwa 167 Seiten ziemlich Alles, was sich in einem ausführlichen Handbuche der Eisenhüttenkunde über das Verfahren sagen läſst. Vieles ist bekannt, aber der Umstand, daſs Vieles auf den Erfahrungen beruht, welche in den Werken der Pennsylvania Steel Co. zu Steelton gemacht worden sind, macht die Abhandlung dennoch werthvoll.

Professor Ledebur hat sich der Mühe unterzogen, das Neue in der Arbeit herauszugreifen und in entsprechender Form zusammenzustellen. Interessant ist die Wärmebilanz des Processes, welche zeigt, daſs der gewöhnliche Flammofen ebenso gut, wenn nicht besser arbeitet, als ein Siemensofen [5]).

Einen neuen Regenerativofen haben sich Mannaberg u. Cliff in Frodingham patentiren lassen (Britisches Patent 13713), welcher eine eigenartige Aufsattelung des Herdes zeigt, der auf Träger und

[1]) Stahl u. Eisen, S. 919. — [2]) Stahl u. Eisen, S. 920. — [3]) Jernkontorets Annaler 35; Oesterr. Zeitschr. S. 258. — [4]) Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 27. — [5]) Stahl u. Eisen, S. 869.

Säulen derart aufgehängt ist, dafs man frei darunter hinweggehen kann [1]).

Eine abgetrennte Wärmespeicherconstruction ist Rylands in Stairfoot patentirt worden, der Retorten in die Kammern einstellt, welche Entleerungsröhren haben und zu verschiedenen Zwecken benutzt werden können [2]).

Zu Thürstöcken der Martinöfen werden neuerdings Bronzelegirungen verwendet, die sich besser herstellen und auch besser kühlen lassen. Zsokke-Witkowitz berichtet über Anwendung derselben in Witkowitz [3]).

Ueber die Resultate des Schoenwälder'schen Martinofens macht Dowerg von der Friedenshütte O. S. neuere Mittheilungen, welche die Möglichkeit grofser Leistungen bei guter Bauart und Ausführung darthun [4]).

Wedding bespricht in ausführlicher Weise die Bedeutung des Magnesits für die basische Ausfütterung der Flufseisenöfen [5]).

Ueber die Dauer der Martinöfen macht das Südbahnwalzwerk Graz einige auf Erfahrungen beruhende interessante Bemerkungen [6]).

Die Einführung des Martinverfahrens auf basischem Herde in Schweden befürwortet Odelstierna und spricht die Befürchtung aus, dafs bei längerem Zögern der Absatz des schwedischen Stahls Schaden leidet, zumal neuerdings Klagen über zu hohen Siliciumgehalt etc. bekannt geworden seien [7]).

Eine umfassende Studie über den neuen Siemensofen und über die Ausnutzung der Wärme in den Regenerativröhren überhaupt liefert Emilio Damour [8]).

Ueber die Herstellung von Chromcement aus schlesischem Chromeisenstein nach einem Patent von A. Nieske (Nr. 66524) berichtet B. Kn. [9]).

Ueber Gasfeuerungen im Allgemeinen, unter Hervorhebung von solchen, die mit Recuperatoren arbeiten, hielt A. Blezinger-Duisburg einen Vortrag in Düsseldorf, aus dem die Vorzüge des Leitungssystems (Wärmeüberführung durch feuerfeste Rohr- oder Zugwände) gegenüber dem Speichersystem hervorgehen [10]).

Eine eigenthümliche Methode, dichte Stahlblöcke z. B. für Panzerplatten sicher herzustellen, hat J. B. Nau in Allegheny, Pa vorgeschlagen, bei welcher die Form des Blockes den beweglichen, d. h. heb- und senkbaren Herd eines Gasofens bildet und in ihrem unteren Theil von Wasser gekühlt wird, so dafs die Abkühlung

---

[1]) Stahl u. Eisen, S. 38. — [2]) Ibid. S. 38. — [3]) Ibid. S. 184. — [4]) Ibid. S. 258. — [5]) Vortrag im Verein zur Beförderung des Gewerbfleifses etc. nach Stahl u. Eisen, S. 279. — [6]) Stahl u. Eisen, S. 303, 480. — [7]) Nach Jernkontorets Annaler von Dr. Leo, Stahl u. Eisen, S. 323. — [8]) Ann. des Min. 1893, 9 [3], 84. — [9]) Stahl u. Eisen, S. 399. — [10]) Ibid. S. 462, 561.

von unten nach oben schreitet und eine vollständige Entgasung die Folge ist[1]).

F. Würtenberger theilt, auf Blezinger Bezug nehmend, eine Reihe von Gasanalysen mit, welche den Fortschritt in Construction und Betrieb der Generatoren beweisen[2]).

Schmidthammer liefert weitere Beiträge zu der von Blezinger zur Verhandlung gebrachten Gasfeuerungsfrage und giebt einige Einzelheiten aus österreichischen und ungarischen Betrieben[3]).

Bezüglich der Feuerungsgase ist noch auf eine Arbeit von Ferd. Fischer hinzuweisen, welche sich mit Misch- und Dowsongas befafst[4]).

Ueber andere Darstellungsmethoden des Flufseisens verlautet wenig, nur der Gufsstahl oder Tiegelstahl nimmt etwas Aufmerksamkeit in Anspruch.

F. Reiser bespricht in der Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenkunde, S. 26 ein die Gufsstahlherstellung in Massenformen behandelndes Buch von E. Breslauer (Berlin 1892, Seydel), welches besonders Martinproducte (also eher Flufs- als Gufsstahl) in ihrer Verwerthung berücksichtigt.

Ein Verfahren zum Verdichten von Stahlgüssen hat Sebenius angegeben (D. R.-Patent Nr. 52332), welches von R. M. Daelen gelobt wird und auf der Anwendung der Schleuderkraft beruht. Das Verfahren ist sowohl für den Converter- als für den Herdofengufs anwendbar und fördert die Entgasung aufserordentlich[5]).

Notizen über ausgezeichnete Tiegelstahlarten giebt Wedding in seinen Berichten aus Chicago. Die vorzüglichsten Eigenschaften scheinen die Producte von Dannemora (Österby) in Schweden gezeigt zu haben, da die Zahlen der mitgetheilten Tabellen Alles übertreffen, was sonst über Leistung des Tiegelstahls bekannt ist[6]).

Ueber das Cementiren des Stahls durch den elektrischen Strom hat Garnier Versuche gemacht und besprochen[7]).

Ueber die Bearbeitung des Flufseisens unter Hämmern und Walzwerken berichten nachstehende Mittheilungen.

Eine Reversirwalzwerksanlage des Hörder Bergwerks- und Hüttenvereins findet sich abgebildet und beschrieben in Stahl und Eisen (1893, S. 12). Sie ist vorzugsweise zur Herstellung von Eisenbahnschienen, Drahtknüppeln u. s. w. bestimmt und von Bechem und Keetman (Duisburger Gesellschaft) erbaut.

Unter dem Titel „Neuere Walzwerksmaschinen" werden, anknüpfend an die vorhergehenden Mittheilungen, die beiden Maschinen der Anlage erläutert und beschrieben, welche von der

---

1) Iron Age 1893, p. 893; Stahl u. Eisen, S. 491. — 2) Stahl u. Eisen, S. 519. — 3) Ibid. S. 794. — 4) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 17; Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 573. — 5) Stahl u. Eisen, S. 152, 242. — 6) Ibid. S. 1032. — 7) Compt. rend. 116, 1449; Oesterr. Zeitschr. S. 476.

Firma Ehrhardt u. Sehmer in Schleifmühle bei Saarbrücken erbaut sind und im Betriebe sehr befriedigen. Die Vorwalzmaschine ist eine Zwillingsmaschine von 1200 mm Kolbendurchmesser und 1300 mm Hub, die Fertigwalzmaschine ist eine Drillingsmaschine von 1300 mm Kolbendurchmesser und 1300 mm Hub. Beide sind ohne Condensation gebaut. Der Kammwalzenmittelabstand beträgt bei dem Vorwalzwerk 1100 mm, bei dem Fertigwalzwerk 900 mm. Hinsichtlich der Arbeitsresultate wird behauptet, dafs die Drillingsmaschine mehr leistet und besser arbeitet, als die Zwillingsmaschine, namentlich bei den an sich hohen Forderungen der Reversirwalzprocesse [1]).

Ein neues Blockwalzwerk der New British Jron Co. findet sich beschrieben und abgebildet nach dem Bericht von J. Head in Stahl und Eisen, S. 324.

Die Construction des bekannten Hornsattels zum Vorschmieden von Radreifenringen wird nach hinterlassenen Papieren von Vital Daelen durch R. M. Daelen ausführlich erörtert [2]).

Die wachsende Verbreitung der Schmiedepressen zeigt sich darin, dafs fortdauernd derartige Apparate für sehr verschiedene Zwecke und in sehr verschiedener Anordnung angefertigt werden. Ein solches Beispiel ist die bis 500 Tonnen Druck gebende Presse der Leeds Engineering of Hydraulic Co. [3]).

Ein Feinblechwalzwerk zur Verarbeitung von Ingotblöcken bei nur einmaligem Anwärmen direct auf Bleche von 1,5 bis 2 mm hat C. Wittgenstein für Teplitz construirt [4]).

Eine hydraulische Anstellung von Blockwalzen wird von A. Jack und J. Jardine veröffentlicht, welche Schnelligkeit bei der Anstellung und Sicherheit gegen Bruch mit geringerer Abnutzung vereinigen soll [5]).

Die von den Amerikafahrern viel bewunderten Schmiedeeinrichtungen der Bethlehem Werke in Pennsylvanien gipfeln besonders in dem 125 Tonnen schweren Hammer und der 14000 Tonnen Presse, welche die Panzerplatten vorschmieden soll, die der Hammer dann zu vollenden hat [6]).

Eine Skizze des Krupp'schen Panzerplattenwalzwerkes giebt Wedding in seinem Chicagobericht [7]).

Ueber das von der Firma Gebrüder Stumm in Chicago ausgestellte Walzwerkmodell, wie über die ganze Ausstellung der Firma berichtet A. v. Ihering [8]).

Einen Drahthaspel der Cambriaeisenwerke beschreibt Uhr [9]).

---

[1]) Stahl u. Eisen, S. 181. — [2]) Ibid. S. 299. — [3]) Nach Engineering in Stahl u. Eisen, S. 553. — [4]) Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 307. — [5]) Nach Journal of the West of Scotland Iron and Steel Instit., Stahl u. Eisen, S. 591. — [6]) Stahl u. Eisen, S. 679; s. auch Oesterr. Zeitschr. S. 541. — [7]) Stahl u. Eisen, S. 837. — [8]) Ibid. S. 845. — [9]) Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 360.

Ehrhardt spricht über sein neues Verfahren zur Herstellung nahtloser Hohlkörper mittelst Lochung im rothwarmen Zustande, welches zur Röhrenfabrikation, für Gewehrläufe etc. angewandt ist und gute Resultate erzielt [1]).

Zur Vollendung der Eisenwaaren hat Bertrand ein neues Verfahren erfunden, was ganz verschieden von dem Inoxydirverfahren ist und sowohl Anlaufsüberzüge, als auch Metall- und Emailleüberzüge liefern kann [2]).

Das Röhrenwalzwerk bei Mc. Keesport in Pennsylvanien beschreibt Uhr [3]).

W. Muirhead behandelte auf dem Darlington meeting des Iron and Steel Instit. die Frage des Auswalzens der Stahlblöcke in einer Hitze oder unter Herstellung von Brammen und Anwendung einer Nachhitze. Wegen der Einzelheiten und der in der Discussion hervorgetretenen Momente ist auf die Quelle zu verweisen [4]).

Ueber amerikanische Blechwalzwerke zur Weifsblechherstellung berichtet Wedding in seinen Ausstellungsbriefen unter Mittheilung von Zeichnungen, welche der Arbeit von W. Jos. D. Weeks: Tin and tinplate — Pittsburgh 1892 — entnommen sind [5]).

Angaben über die Walzwerke der Tudhoe Works der Weardale Iron and Coal Co. nebst zeichnerischen Unterlagen finden sich ebenfalls im Berichte über das Darlington meeting [6]).

Notizen über einige neuere Walzwerke finden sich zusammengestellt von K. [7]).

Ueber ein neues Drahtwalzsystem von D. Türk wird von F. T. berichtet [8]).

Metallurgie des Aluminiums.

Es werden noch immer erhebliche Anstrengungen gemacht, dem Aluminium, wie bereits früher hervorgehoben, Absatzgebiete zu verschaffen und nicht blofs versuchsweise und deshalb vorübergehenden, sondern auch dauernden Absatz zu sichern. Augenblicklich findet es als Metall selbst nur unerhebliche Verwendung, wogegen es als Legirungsbestandtheil wie als raffinirender Zusatz in der Flufseisendarstellung eine weit gröfsere, wenn auch weniger nach aufsen tretende Bedeutung hat.

In der Legirungstechnik scheinen sich die früheren Erwartungen, die Aluminiumbronze als Geschützbronze und als Ersatz des Gufs-

---

[1]) Stahl u. Eisen, S. 473. — [2]) Nach Iron Age in Stahl u. Eisen, S. 670. — [3]) Jernkontorets Annaler, p. 73; Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 459. — [4]) Auszüglich durch R. M. Daelen, Stahl u. Eisen, S. 946. — [5]) Ibid. S. 978. — [6]) Weiter siehe ibid. S. 1042. — [7]) Oesterr. Zeitschr. S. 552. — [8]) Ibid. S. 592.

stahls baldigst auftreten zu sehen, nicht erfüllen zu wollen; mindestens verlautet darüber nichts und Erkundigungen haben ergeben, dafs es sehr schwierig sein mufs, bei Lieferung von Aluminiumbronzen gegebene Garantien hinsichtlich der Festigkeitszahlen inne zu halten, während dies heutzutage beim Flufsstahl aus Oefen wie aus Tiegeln eine Kleinigkeit ist.

Es bleibt mithin für die Verwendung des Aluminiums, abgesehen von kleinen gelegentlichen Verwendungen (wohin vom Standpunkte des Fabrikanten aus auch die neuerlich bekannt gewordene Einführung in die Truppenbekleidung und -ausrüstung gerechnet werden müssen), nur das Feld der Flufseisenindustrie einschliefslich des Mitisgusses u. s. w. übrig, welches allerdings auch den erheblichsten Verbrauch einschliefst.

Ist auf dem praktischen Felde hiernach nicht viel erheblich Neues zu berichten, so finden sich dagegen in der Literatur einige nicht uninteressante Mittheilungen über den Stand der ganzen Fabrikation.

Aufser einer früheren Arbeit von Knut Styffe, welche von v. Ehrenwerth übersetzt und bearbeitet ist[1]), und auch sonst noch bearbeitet wurde[2]), sind zusammenfassende Arbeiten über das Metall, seine Darstellung und Verwendung neuerdings von Vogel[3]) und Anderen veröffentlicht worden.

Bezüglich der Lage der nordamerikanischen Aluminiumindustrie hat der Referent gelegentlich seines Aufenthalts in Nordamerika auf verschiedene Erkundigungen gestützte Mittheilungen gemacht[4]).

Belustigend wirken nachgerade die Versuche, dem Aluminium neue Verbrauchsgebiete oder Verwendungen aufzusuchen. So fabricirt v. Silich daraus Schreibstifte für Schiefertafeln, die sich nie abnutzen (?) und nicht zerbrechen sollen. Ein nasser Schwamm vertilgt die sehr feinen Striche. Eine andere Verwendung ist die Benutzung zu Schuhsohleneinlagen zum Schutze der Füfse gegen die Feuchtigkeit[5]).

Aluminium-Antimonlegirungen bespricht D. A. Roche nach eigenen Versuchen, welche ergaben, dafs jene Legirungen weniger weifs seien als reines Aluminium, aber glänzender. Bei unter 5 Proc. Sb sind sie dehnbar, aber viel elastischer als Aluminium. Bei gröfserem Gehalte an Sb werden sie härter und Zähigkeit und Elasticität vermindern sich[6]).

A. E. Hunt von der Pittsburgh Red. Co. stellt die wichtigeren Eigenschaften des Aluminiums zusammen[7]).

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. S. 491. — [2]) A. Leo, Stahl u. Eisen, S. 511; Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 147. — [3]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. S. 166. — [4]) Ibid. S. 1366. — [5]) Nach den Ann. industr. Nr. 2; Oesterr. Zeitschr. S. 89. — [6]) Nach Monit. scientif. in Stahl u. Eisen, S. 444. — [7]) Eng. p. 871; Oesterr. Zeitschr. 1873, S. 476.

Metallurgie des Antimons und Arsens.

Ueber die Darstellung und Gewinnung dieser Metalle ist wenig Neues bekannt geworden. Man ist zwar bemüht gewesen, die Gewinnungsmethoden zu verbessern, doch haben die Versuche im Allgemeinen brauchbare und besonders praktisch anwendbare Resultate nicht ergeben.

Hering stellt z. B. eine Reihe neuerer Versuche zusammen, das Antimon auf nassem Wege zu gewinnen, aber alle ergaben unvollständige und theilweise zu kostspielige Resultate. Auch ist der Zustand des gewonnenen Metalls, namentlich bei der Elektrolyse kein unmittelbar brauchbarer, sondern bedarf der Umschmelzung etc.[1]).

Siemens u. Halske haben sich ein Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Antimon und Arsen neuerdings schützen lassen (D. R.-P. 68973), welches dem von Borchers vorgeschlagenen insofern ähnlich ist, als die vorhandenen natürlichen oder künstlichen Sulfide mit Schwefelalkalien ausgelaugt und die Laugen elektrolytisch zersetzt werden sollen. Bei Steinen und Speisen müssen Aufschliefsungsarbeiten vorhergehen[2]).

Hinsichtlich des Arsens und seiner Gewinnung ist auf eine längere Mittheilung über das Arsenik-Berg- und -Hüttenwerk Reicher Trost zu Reichenstein in Schlesien aufmerksam zu machen, welche auch eine Uebersicht der Verhüttungsarbeiten einschliefslich der Entgoldung giebt[3]).

Ueber Arsenbestimmungen und Trennungen finden sich Mittheilungen von Bäckström[4]) und Neher[5]).

Metallurgie des Bleies.

Während die allgemeinen Verhältnisse im Bleihüttenwesen sich nicht geändert haben, bot der Besuch Nordamerikas den Interessenten reiche Gelegenheit, sich über die Eigenthümlichkeiten der amerikanischen Betriebe zu unterrichten und gleichzeitig auch ein Bild von dem Bleierzvorkommen daselbst zu gewinnen. Obschon im Allgemeinen die Betriebsführungen den in der Literatur, besonders durch Hofmann[6]) bekannt gewordenen entsprechen, so machte doch der Besuch der Werke selbst den Beschauer mit Manchem

[1]) Nach Dingl. Journ. in Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 117. — [2]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 234. — [3]) Ibid. 1893, S. 264. — [4]) Fresenius' Zeitschr. 1892, S. 663; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 102. — [5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1893, S. 45. — [6]) Jahrb. 1892, S. 307.

bekannt, was in den Beschreibungen nicht so ohne Weiteres klar hervortritt.

Dazu gehört z. B. die Praxis der Wassermäntelöfen (Waterjackets), der automatischen Stiche an den Oefen (Syphon tap), der Scheider und anderer die Führung des Betriebes selbst erleichternder Vorkehrungen.

Man bemerkt, wie der Referent und Andere wiederholt hervorgehoben, eine deutliche Hinneigung der Ingenieure zu automatischen, von Mechanismen im Gange erhaltenen Einrichtungen im Gegensatz zu solchen, wo die Handarbeit einen wesentlichen Factor zur Erreichung des Zieles bildet. Leider kann man bei der Bleierzverarbeitung weniger als bei anderen metallurgischen Processen dieser Neigung folgen und muſs die Röstung z. B. gröſstentheils von Hand geschehen lassen, ebenso die häufigen Raffinationen sehr unreiner Werke.

Eine Arbeit über eine amerikanische, sehr bekannte Raffinirhütte, welche indessen auch das Erzschmelzen betreibt, hat der Referent in seinen Metallurgischen Notizen aus New-Jersey und dem Lehighthal geliefert[1]).

Eine gute Zusammenstellung aller Bleihüttenprocesse, vom californischen Standpunkte aufgefaſst, bot v. Petersdorff im 10. Bericht der Staatsmineralogen von Californien, S. 803, welcher Bericht den Besuchern Chicagos stets zur Verfügung gestellt wurde.

Die Metallurgie des Bleies hat aber neuerdings eine literarische Berücksichtigung von durchaus competenter Seite erfahren, die heute schon genannt werden kann, obschon dieselbe im Frühjahr 1894 erschienen ist. Es ist dies der erste Band der Metallhüttenkunde von C. Schnabel: Kupfer, Blei, Silber und Gold enthaltend[2]).

Es sind eigene und fremde Erfahrungen in reichstem Maſse berücksichtigt, und das Erscheinen des Werkes füllt eine empfindliche Lücke aus.

Hinsichtlich der Nachweise von Blei und der Proben ist auf folgende Arbeiten aufmerksam zu machen.

Knight beschreibt eine umständliche volumetrische Bestimmung[3]).

Ueber die Trennung und volumetrische Bleibestimmung machen Lindemann und Motten Vorschläge[4]).

Zur volumetrischen Bestimmung des Bleies macht Alexander verschiedene Mittheilungen[5]).

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1893, S. 1597. — [2]) Berlin, Springer. — [3]) Nach Eng. Min. Journ., Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 59. — [4]) Bull. soc. chim. 1893, 9, 812; Rev. univ. des Min. 1893, p. 399. — [5]) Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 201.

Ueber Blake's Modification des Brunton'schen Ofens für pyritische und blendige Glanze berichtet G. Kroupa[1]).

Huenicke giebt ein Verfahren zur Verhüttung zinkhaltiger Bleierze an, welches gute Resultate geben soll[2]).

Krystallisirte Bleischlacken von Raibl hat P. Heberdey untersucht[3]).

Bretherton bespricht die Anwendung gebrannten Kalkes in Bleiöfen[4]).

Beschickungsberechnungen und Bleischlackenanalysen nach dem Hofmann'schen Werke sind vielfach zusammengestellt[5]).

Notizen über Kohlensteinverwendung in Bleiöfen findet man bei Wiborgh (s. oben S. 299).

Jul. Asbeck berichtet ausführlich über den Bleihüttenbetrieb zu Sala in Schweden[6]).

Ueber Schlackenreinigung im Allgemeinen verbreitet sich C. A. Hering in Dresden; doch bezieht sich das Meiste auf Bleiöfen jeder Art, wenn auch schliefslich auf Kupferschmelzprocesse hinsichtlich der günstigsten Beschickungen exemplificirt wird[7]).

Metallurgie des Goldes.

Auch für die Uebersicht des Goldvorkommens, namentlich in Amerika, Australien und Afrika, bot die columbische Weltausstellung zu Chicago reiches und mannigfaches Material, und man konnte ermessen, welche Mengen von Gold noch unausgebeutet zur Verfügung stehen. Neben Californien sind es besonders die Staaten und Territorien Dakota, Montana, Colorado, Utah, Arizona, Nevada, Idaho, auch Oregon und Washington, welche mehr oder minder reiche Nachweise des Goldvorkommens zeigten.

Ueber die Productionsverhältnisse giebt das weiter oben angezogene Werk Mineral Industry reichlich Auskunft. Besondere Seiten der ganzen Goldgeschichte Amerikas erläutert das in der californischen Abtheilung ausgelegt und erhältlich gewesene California Goldbook, first nugget, its discovery etc. by W. W. Allen („dem Besitzer des ersten Kerns") and P. B. Avery, welches sich mit der Einwanderung des James W. Marshall, des ersten Finders, besonders beschäftigt.

Hinsichtlich der Gewinnungsmethoden ist der frühere Zustand im Allgemeinen zu constatiren, da, persönlichen Erkundigungen zufolge, die Ansichten über den Werth der verschiedenen zur Ver-

---

1) Oesterr. Zeitschr. S. 257. — 2) Nach Eng. Min. Journ., Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 115. — 3) Oesterr. Zeitschr. S. 138. — 4) Eng. Min. Journ. 1893, Nr. 9; Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 168. — 5) Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 229, 235. — 6) Ibid. S. 439. — 7) Oesterr. Zeitschr. S. 238.

werthung der „tailings“ oder Rückstände in Vorschlag gebrachten Extractionsmethoden aufserordentlich aus einander gehen, je nach der gemachten persönlichen Erfahrung.

Die Bedingungen des Goldvorkommens sind ebenso aufserordentlich verschieden; Gangart, begleitende Erze und Nebenstoffe schwanken so sehr, dafs fast jedes Vorkommen ein anderes Verhalten zeigt, wenn man es einer bewährten Extractionsmethode unterwerfen will. Bei der Amalgamation spielt die durch Zerkleinerung herstellbare Korngröfse anscheinend eine hervorragende Rolle, ebenso ist bei den Röst- und Auslaugeprocessen das Verhalten ein aufserordentlich schwankendes.

Der augenblickliche Zustand der Golddarstellung ist gut und mit ausreichender Vollständigkeit gekennzeichnet in Schnabel's Metallhüttenkunde, 1. Band, S. 777 bis 901, welche noch ganz neue Veröffentlichungen berücksichtigt hat.

Für die Beurtheilung der Lage der Goldgewinnung ist auch eine von J. M. A. Fuchs gegebene Zusammenstellung von Goldproductionen der Vereinigten Staaten, Australiens und Afrikas von Interesse.

Hiernach stehen die Vereinigten Staaten noch immer obenan, dann folgt Australasien, endlich Afrika[1]).

Eine moderne Anlage zur Fällung des Goldes aus Goldchloridlösung mittelst schwefliger Säure und Schwefelwasserstoffes, wie sie in den Golden reward chlorination works zu Deadwood, S. D., besteht, beschreibt W. Langhuth. Ohne auf die Herstellung der Lauge selbst einzugehen, bespricht der Verfasser zunächst die Fällbottiche, dann die Generatoren für SO_2 und SH_2 den Druckkessel und die Filterpresse und schliefst mit der Darlegung des Verfahrens und des Aufwandes an Chemikalien[2]).

Die Goldlagerstätten von Dürrseifen und Umgegend (Oesterr. Schlesien) schildert eingehend Jos. Lowag[3]).

Die Goldchlorationsprocesse in Ungarn und Italien werden von Kitaeff besprochen[4]).

Untersuchungen über die Verflüchtigung des Goldes von T. K. Rose sind für die Theorie und Praxis der Röstung von Golderzen äufserst wichtig, da sie z. B. ergeben, dafs aufser den Temperaturen noch die Gaszusammensetzung in den Oefen und andere Umstände auf das Verhalten des Goldes einwirken[5]).

Ueber die Goldverflüchtigung hat man auch in Amerika neuerdings wieder eigenthümliche Erfahrungen gemacht[6]), die zum Theil Früheres bestätigen.

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. S. 207. — [2]) Nach Transact. Amer. Instit. of Min. Eng., Oesterr. Zeitschr. S. 148. — [3]) Oesterr. Zeitschr. S. 150. — [4]) Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 25. — [5]) Chem.-Ztg. 1893, S. 546; Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 285. — [6]) Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 67.

Ueber Goldlösung in Cyankaliumlösung berichtet R. C. Mac Laurin und zeigt, dafs die Gegenwart von Sauerstoff nothwendig ist, was Mc Arthur bestritten oder bezweifelt hat. Weiter wird gezeigt, dafs der Lösungsgrad mit der Stärke der Lösung variirt, und dafs hierfür das Maximum in einer mittelstarken Lösung liegt, bedingt durch die Löslichkeit des Sauerstoffes in der Cyankaliumlösung[1]).

Gebr. Wetherill haben sich ein Verfahren schützen lassen, zinkische Gold- und Silbererze durch Rösten, Reduciren und Verschmelzen der Rückstände auszubeuten[2]).

Untersuchungen über quecksilberhaltige Goldkrystalle hat Wilm veröffentlicht, welche auf das Vorhandensein einer nicht amalgamirfähigen Modification des Goldes hinweisen und für die Goldgewinnungsprocesse vielleicht nicht ohne Interesse sind[3]).

Bohm hat sich eine Extractionsmethode durch nascirendes Chlor, Fällen des Goldes durch ein Metallsulfid etc. patentiren lassen[4]).

Aus einem Vortrage über die bergbauliche Abtheilung der Ausstellung in Kimberley, den Bennet H. Brough vor der Society of Arts in London hielt, geht hervor, dafs man auf einer Grube 94,82 Proc. des Goldes gewinnt, indem man die Pochwerksabgänge chlorirt und nachher noch mit dem Cyanidprocefs behandelt.

Transvaal producirt nahezu $^1/_5$ der gesammten Goldgewinnung der Erde, und erwartet man, dafs in zwei bis drei Jahren 160 bis 200 Millionen Mark producirt werden[5]).

Metallurgie des Kobalts.

Ueber dieses vergleichsweise seltene Metall ist in der Literatur wenig zu finden; eine eigentliche metallurgische Bedeutung hat dasselbe nicht, da es wesentlich als Kobaltoxyd in den Handel kommt. Die Vereinigten Staaten allein importirten 1892 17168 Pfund neben 8600 Pfund eigener Production, meist als Nebenproduct der Nickelgewinnung. Die Malétra-Gesellschaft in Frankreich behandelt augenblicklich 150 Tonnen Erz monatlich mit 3 Proc. Kobalt und $1^1/_2$ Proc. Nickel[6]).

Die Gesammtproduction an Kobalt wird andererseits auf 200 Tonnen veranschlagt[7]).

Die Verarbeitung armer Kobalterze bespricht Dr. W. Stahl in Niederfischbach (Siegen), erörtert die verschiedenen bekannten Methoden und bringt einen eigenen, durch Versuche bewährten

---

[1]) Chem.-Ztg. 1893, S. 563; Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 285; Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 233. — [2]) Amer. Pat. 487269 v. 11. Oct. 1892. — [3]) Nach der Zeitschr. f. anorg. Chem. S. 325; Oesterr. Zeitschr. S. 542. — [4]) Engl. Pat. 18235; Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 22. — [5]) Stahl u. Eisen, S. 271. — [6]) S. Jahrb. 1892, S. 312. — [7]) Mineral Industry, p. 350.

Weg in Vorschlag, der die Substanz des Patents Nro. 58417 ausmacht und darin besteht, die durch abwechselnd oxydirendes und reducirendes Rösten desarsenicirten Erze mit zink- und nickelfreien Kiesen und Abfallsalz zu rösten, bis sich als Ergebnifs der Schlufsreaction Kobaltchlorür und Glaubersalz gebildet haben, welche durch schwach saures (aus den Röstgasen gewonnenes) Wasser ausgelaugt werden sollen.

Die Laugen werden zunächst durch Schwefelwasserstoff entkupfert und dann durch Natriumsulfid so lange behandelt, als schwarze Niederschläge entstehen.

Dieselben werden nach einem besonders geschützten Verfahren (Zusatzpatent 66265) mit Essigsäure und schwefliger Säure behandelt und dann durch Filtration gewonnen.

Nach dem Trocknen und Glühen hat man Producte mit 92 Proc. Co_2O_3 und soll man auf diese Weise 0,8 bis 1 Proc. enthaltende Geschicke noch mit Vortheil zu Gute machen.

In einer von A. Keppen verfafsten Uebersicht der russischen Bergbau- und Hüttenverhältnisse, die für die columbische Weltausstellung durch J. M. Crawford herausgegeben worden, ist, finden sich S. 34 Notizen über die Kobalterze von Daschkessan.

Metallurgie des Kupfers.

Das im vorigen Jahrbuche über diesen Theil der Metallurgie Berichtete gilt wesentlich auch für das Vorjahr, insofern von erheblichen Neuerungen die Rede sein soll.

Der Besuch der Weltausstellung zu Chicago hat allerdings dazu beigetragen, über die grofse Bedeutung, welche auch die Metallurgie des Kupfers in Nordamerika gewinnt und noch nicht einmal voll erreicht hat, aufzuklären.

Ueber die eigenthümliche Arbeitstheilung in der Kupferindustrie, die Bedeutung der eingeschalteten elektrolytischen Raffination und Edelmetallgewinnung berichtet auch der Ref. in seinen oben citirten Berichten und Arbeiten [2]).

Derselbe unterzieht auch den Betrieb der Orford copper works auf Constable Hook einer besonderen Besprechung, welche sich auch auf die Nebenbetriebe erstreckt [3]).

Die Nordamerikaner beuten die Elektrolyse in sehr grofsem Mafsstabe aus, ziehen aber vor, damit erst beim Schwarzkupfer zu beginnen, indem sie die Erze, besonders die Kiese, einer Röstung,

---

[1]) Siehe auch Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 182. — [2]) Vergl. Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. S. 900, 1201 ff. — [3]) Ibid. S. 1600.

demnächst einem Steinschmelzen unterwerfen, um dann den wieder gerösteten Stein direct zu Schwarzkupfer zu machen und in Anodenform zu bringen.

Sehr beliebt ist neuerdings der Converter, und Mineral Industry bringt auf S. 151 einen längeren Aufsatz von Stickney über dieses Verfahren und seine amerikanische Anwendung.

Auch das Verfahren von Tofehrn, Elektrolytkupfer zu gewinnen, wird nach Fontaine besprochen[1]).

Ueber das Kupferhüttenwesen in Rufsland wird nach Weifs berichtet; danach macht Rufsland im Ganzen nur gegen 6000 Tonnen Kupfer. Henry Merton u. Co. in London geben folgende Ziffern:

Vereinigte Staaten		147 491	Metertonnen,
Spanien und Portugal . . .	über	46 000	„
Chile	„	20 000	„
Japan	„	18 000	„
Deutschland	„	16 000	„
Alle anderen weniger als . . .		1 000	„
Die Gesammtproduction beträgt		296 137	„ [3])

Eine gründliche Arbeit über die Kupferdarstellung aus gerösteten Kiesen hat Robert Schelle in Schemnitz geliefert, welche von A. Semlitsch ins Deutsche übertragen ist. Sie erörtert nach Lunge die Grundzüge des Verfahrens und erläutert die Einzelheiten, wie sie in Ungarn u. a. a. O. sich vorfinden[4]).

Die Siemens'sche elektrolytische Kupfergewinnung[5]) soll angeblich in Anwendung sein und bei billigster Wasserkraft sich für brennstoffarme Gegenden und arme Rohmaterialien eignen.

Ueber die Temperschlackenfabrikation auf den Mansfeld'schen Rohhütten berichtete Klette[7]).

Ueber das Elmore- und andere Verfahren, Kupfer auf sich drehenden Anoden als Röhre niederzuschlagen, wird wiederholt günstig berichtet[8]).

Ueber die Elektrolyse von Kupfersulfat berichtet Oettel[9]).

Nissenson giebt eine elektrolytische Kupferfällung mit Stollberger Kupferbleisteinen an, die zu analytischen Bestimmungen verwendbar erscheint[10]).

Die Röstung von Kupfersteinen in Kiesbrennereien behandelt Dr. Th. Haeger-Swansea nach der Erfahrung der Cape Copper Co. bei Swansea[11]).

---

[1]) Mineral Industry, p. 163; Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 53. — [2]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893. — [3]) Mineral Industry, p. 119. — [4]) Oesterr. Zeitschr. S. 517. — [5]) Voriges Jahrb. S. 313. — [6]) Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 204. — [7]) Nach der preufs. Zeitschr. in Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 150. — [8]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 118, 204. — [9]) Chem.-Ztg. 1893, Nr. 32 u. 33; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 271. — [10]) Zeitschr f. angew. Chem. 1893, S. 646; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 437. — [11]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 283.

Metallurgie des Nickels.

Bezüglich dieses Metalles und seiner Verwendung haben sich die Verhältnisse gegen früher nicht verändert. Die zunehmende Benutzung als Bestandtheil der neueren Schiffspanzer hat die Entwickelung der Nickelgewinnung gefördert und den betreffenden Betrieben neuen Schwung verliehen. Die columbische Weltausstellung hat auch hier dazu beigetragen, durch Verbindungen aller Art die Eigenthümlichkeiten der Rohmaterialien und die bis jetzt gewonnenen Resultate allgemeiner bekannt zu machen. In dieser Hinsicht ist in erster Linie auf den der Ausstellung der Provinz Ontario in Canada beigegebenen ersten Bericht des staatlichen Bergbaubüreaus aufmerksam zu machen (Toronto 1892), welcher an der Hand von Karten die Lagerstätten von Sudbury und die darauf umgehenden Gewinnungsarbeiten bespricht [1]).

Eine interessante, leider sehr kurz gehaltene Mittheilung über die Nickeloxyddarstellung, die aus canadischen Steinen auf den Orford copper works auf Constable Hook ausgeführt wird, bringt Mineral Industry, p. 357 aus der Feder von Robert M. Thompson. Das Wesentliche daraus hat der Ref. in seinen metallurgischen Notizen aus New-Jersey und dem Lehighthal mitgetheilt [2]).

Aus Erkundigungen bei den Vertretern der französischen Nickelindustrie in Chicago geht aber hervor, dafs nicht nur Nickeloxyd, sondern auch metallisches Nickel in cylindrischen Klötzchen die bei der Herstellung des Nickelstahls hauptsächlich gebrauchte Form des Zusatzes ist.

Was speciell die Eigenschaften des Nickels und seine Darstellung anlangt, so ist auf nachstehende Arbeiten hinzuweisen, während die Leistungen des Nickelstahls an anderer Stelle berücksichtigt worden sind (S. 306).

Eine Uebersicht der Nickelhüttenprocesse, vermuthlich aus der Feder Br. Kerl's, rein schematisch gehalten, kann zur Orientirung dienen, wenn sie auch keine Details bietet [3]).

Eine umfänglichere Arbeit von O. V. über das in neuerer Zeit stärker in das zeitige Interesse getretene Metall findet sich in Stahl und Eisen, S. 325, woselbst Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften, Verwendung, Verbrauch und Preis besprochen werden und an welche sich noch eine specielle Betrachtung der Eisennickellegirungen und ihre Herstellung anschliefsen.

---

[1]) Vergl. auch Dürre in Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. S. 1455. — [2]) Ibid. S. 1602. — [3]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 121.

Ueber Fortschritte in der Nickeldarstellung wird vielfach nach älteren Arbeiten, z. B. von D. Levat (nicht Leval) berichtet[1].

Ueber das Bessemern des Nickelsteins im Besonderen äufsert sich Vogt, Kristiania[2]).

Ueber die Erze und die Metallurgie des Nickels wurden in Vorträgen von Taswick und Mixer ausführliche Bemerkungen gemacht[3]).

Ueber den Nickelstahl aus Rohmaterial von Sudbury, von den Brooklyn-Nickelwerken hergestellt, und seine Elasticitätsverhältnisse finden sich neuere Angaben[4]).

Auch Andeutungen über die Benutzung des von Lange entdeckten Nickel-Carbonyl zur Herstellung von Reproductionen aller Art werden, nicht sehr klar, gemacht[5]).

Ein Verfahren der Nickelherstellung ist Herrenschmidt patentirt worden (Nr. 68559), welches sich auf Benutzung von Sulfat- oder Chloridlaugen gründet[6]).

Metallurgie des Quecksilbers.

Wie im Vorjahre ist wenig zu berichten. Die einzige Arbeit, welche Berücksichtigung verdienen dürfte, ist eine über den Bergwerksbetrieb, die Aufbereitung und die Verbesserungen beim Hüttenbetriebe zu Idria in Friaul[7]).

Weitere kurze Notizen über Quecksilber in Rufsland und sonstige Quecksilberlagerstätten finden sich in der Berg- und hüttenmännischen Zeitung, S. 183, 389.

Metallurgie des Silbers.

In der Metallurgie des Silbers hat sich im vorigen Jahre nur geringe wissenschaftlich literarische Thätigkeit gezeigt. Einen grofsen Antheil hat daran die kolossale Depression des Werthes in Verbindung mit der Währungsfrage gehabt, da in den silberproducirenden Ländern und Bezirken das Interesse an weiterer Ausbildung nicht mehr oder nur noch die Hälfte lohnender Processe ein sehr mäfsiges geworden war.

---

[1]) Teknisk Tidskrift 1893, p. 39; Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 412. — [2]) Oesterr. Zeitschr. S. 641. — [3]) Rev. univ. 1893, p. 219. — [4]) Eng. and min. Journ. 55, Nr. 8; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 168. — [5]) Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 169. — [6]) Ibid. S. 234. — [7]) Glückauf, Nr. 78 bis 79; danach Notiz in der Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 418.

Aufser dem auf der columbischen Weltausstellung zu Chicago Gebotenen, aus Erzen, Hüttenproducten, Bildsäulen, Apparaten u. s. w. bestehend, ist wenig von Interesse zum Vorschein gekommen. Nur zwei Extractionsverfahren, das von Russel mit Thiosulfaten und einer Extralösung und das Cyanidverfahren von Mc Arthur u. Forrest, waren neben der Amalgamation durch Apparate und Nachweise am Michigan vertreten.

Namentlich haben die Vertreter des Russelprocesses durch eine Reihe von zu Park city, Utah, herausgegebenen Broschüren für eine ausgiebige Mittheilung neuerdings erzielter Resultate Sorge getragen. Es geht daraus hervor, dafs das Verfahren für bestimmte, in Utah und Colorado vorkommende Erzsorten gute Resultate liefert, während dem Anschein nach das Cyanidverfahren, wiederum in Afrika, namentlich für Gold, Gutes geleistet hat [1]).

An dieser Stelle erwähnenswerth ist vielleicht noch das für die Ansammlung der Edelmetalle in einem Stein neuerdings in Nordamerika in gröfserem Mafsstabe versuchte „Kiesschmelzverfahren“, pyritic melting, zu erwähnen, welches ja in seinen Grundzügen aus Europa, speciell aus Ungarn stammt und zu welchem man durch das sparsame Vorkommen von Blei in den Edelmetallbezirken gedrängt werden mufste. Es scheint nach den wenigen authentischen Nachrichten, dafs in Colorado wie auch in Dakota und Montana das Verfahren zur Extraction von Amalgamir- und anderen Rückständen, kiesigen Erzen u. s. w. im Gange ist und dafs eigenartige Oefen zum Rösten und Schmelzen eingerichtet worden sind [2]).

Ueber eine zu Röhren, Ventilen etc. beim Patera-Russelprocefs verwendbare widerstandsfähige Legirung berichtet nach Engineering and Mining Journal die Oesterr. Zeitschrift, S. 38.

Ueber die Erzamalgamation macht Jamin neuere Vorschläge, ebenso Bohm [3]).

In den metallurgischen Beiträgen aus Chile von A. Gmehling finden sich auch Andeutungen über die daselbst ausgeführten Hüttenprocesse, welche zunächst in einem Rösten im Howell'schen Röstofen bestehen, wobei namhafte Silberverluste (bis 31,82 Proc.) eintreten können. Das Product wird mit Thiosulfaten ausgelaugt, doch werden auch bemerkenswerthe Versuchsergebnisse mit anderen Lösungen angeführt.

Die Lauge wird mit Schwefelnatrium gefällt, die Niederschläge von Schwefelmetallen gut ausgewaschen und nach Trocknung nach Europa verschickt [4]).

G. Kroupa giebt eine kurze Bemerkung über den Schwefel-

---

[1]) Vgl. auch Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 151, 168. — [2]) Dürre, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. S. 1202. — [3]) Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 22. — [4]) Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 468.

säureprocefs zur Verarbeitung der beim Russelprocefs erhaltenen Edelmetallsulfide [1]).

Pfordte macht Mittheilungen über peruanisches Silberschmelzen älteren Verfahrens [2]).

J. C. Janse macht ausführliche Angaben über die mexikanische Silbergewinnung [3]).

Metallurgie des Wismuths.

Ueber dieses seltenere Metall ist ebenfalls nicht Viel zu berichten.

Verschiedene Erzvorkommen werden besprochen [4]).

Die Darstellung arsen- und antimonfreien Wismuths behandelt Matthey; sie beruht auf einer eigenthümlichen Behandlung geschmolzenen Metalles. Arsen entweicht durch einfaches Ueberhitzen (bis 395° C.), Antimon wird durch Polen mit einem Holzstab und Abziehen des Antimonoxydabstriches getrennt [5]).

Metallurgie des Zinks.

Bei der Zinkgewinnung sind Fortschritte von Erheblichkeit nicht bekannt geworden, obschon unablässig daran gearbeitet wird, das an sich ja sehr unvollkommene reducirende Destillationsverfahren durch etwas Anderes zu ersetzen oder, bis dies geschieht, fortdauernd zu verbessern.

Die columbische Weltausstellung hat ebenfalls wenig Anregung gebracht, nur zweier Umstände oder Dinge dürfte zu gedenken sein, einmal des in den Sonderausstellungen von New-Jersey in Pennsylvanien dargestellten Franklinitprocesses zur Gewinnung von Zinkweifs, metallischem Zink und Spiegeleisen aus den betreffenden Erzen und dann der Nachweise elektrolytischer Zinkgewinnung durch Létrange in Paris u. A. [6]).

Ueber Neuerungen im Zinkhüttenwesen finden sich hier und da einzelne Notizen [7]).

Verschiedene Ofenconstructionen sind noch aufgetaucht, welche Besprechung gefunden haben [8]).

---

1) Oesterr. Zeitschr. 1893, S. 501. — 2) Transact. Amer. Inst. of Min. Eng., Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 23. — 3) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 197. — 4) Ibid. S. 265, 396. — 5) Chem. News 67, 63; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 150. — 6) Wegen des erstgenannten Processes vergl. die Berichte von Dürre, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. u. Wedding, Stahl u. Eisen. — 7) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 258. — 8) Ibid. S. 10, 75, 296, 355, 363, 365.

Die elektrolytischen Methoden von Heinzerling u. Nahnsen (Patent 64435 und 64252) werden kurz besprochen[1]).

Hierzu speciell ist anzuführen, dafs sicherem Vernehmen nach an mehreren Orten Deutschlands und des Auslandes Anlagen zur elektrolytischen Zinkgewinnung im Bau begriffen sind; mit welchem Erfolg, ist abzuwarten.

Metallurgie des Zinnes.

Die Zinngewinnung verläuft noch immer in alter Weise, soweit Erze in Betracht kommen. Hinsichtlich der letzteren hat die columbische Weltausstellung gezeigt, dafs in einzelnen Staaten der Union und anderweitig noch sehr bedeutende Vorräthe an Zinnerzen vorhanden sind, z. B. in Süd-Dakota.

Besonders interessante, die eigentliche Zinngewinnung betreffende Mittheilungen sind nicht bekannt geworden, mehr Interesse verdienen Bestrebungen zur vollkommenen Entzinnung von Weifsblechabfällen, über die Genaueres leider nicht bekannt ist.

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. S. 66.

Brennstoffe und anorganisch-chemische Technik.

Von

C. Häufsermann.

I. Brennstoffe.

Unter den im Laufe des Berichtsjahres erschienenen selbständigen Schriften aus dem Gebiete der Wärmetechnik machen Berthelot's Praktische Anleitung zur Ausführung thermochemischer Messungen [1]), Alex. Naumann's Technisch-thermochemische Berechnungen zur Heizung insbesondere mit gasförmigen Brennstoffen [2]) und Ferd. Fischer's Taschenbuch für Feuerungstechniker [3]) berechtigten Anspruch auf das Interesse des Chemikers. Das erstgenannte Werk enthält neben einer gedrängten Darstellung der thermochemischen Principien eine eingehende Beschreibung der calorimetrischen Methoden und Apparate, und ist hierbei insbesondere die Mahler'sche Bombe berücksichtigt, so dafs der betreffende Abschnitt auch als Anleitung für die Handhabung dieses Instrumentes dienen kann.

Die Naumann'sche Schrift behandelt die beim Verbrennen der gasförmigen Heizstoffe auftretende Wärmeentwickelung in Hinsicht auf Quantität und Intensität rechnerisch in Form von Aufgaben und Lösungen, und ist sowohl als Leitfaden für den Praktiker als auch zur Uebung für den Studirenden geeignet. Das Fischer'sche Taschenbuch stellt eine Anleitung zur Untersuchung und Beurtheilung von Feuerungsanlagen dar und ist insbesondere für den in der Technik stehenden Chemiker, Hüttenmann und Ingenieur bestimmt, welchen es als nützlicher Rathgeber willkommen sein wird.

Von den einzelnen, in den Zeitschriften verstreuten Publicationen ist eine Abhandlung von Stimpfl [4]) „Ueber die Berechnung der specifischen Wärme der Gase bei höheren Temperaturen“, eine

---

[1]) Autorisirte Uebersetzung von G. Siebert, Leipzig 1893. — [2]) Braunschweig 1893. — [3]) Zweite Auflage. Stuttgart 1893. — [4]) Dingl. polyt. Journ. 290, 213, 235.

Arbeit Toldt's „Ueber Details von Siemens-Martinöfen"[1]), sowie eine Mittheilung Salomon's[2]) über das von ihm construirte Thermometer und Barothermoskop erwähnenswerth.

Im Anschlufs hieran ist kurz über eine Arbeit Violle's[3]) „Ueber die Temperatur des elektrischen Flammenbogens" zu berichten, welche interessante Daten enthält. Zunächst hat dieser Forscher gezeigt, dafs die Temperatur der Flammenbogen verschiedener Stärke dieselbe und immer gleich der Verflüchtigungstemperatur der Kohle ist. Weiterhin hat er die Wärmemenge, welche zum Erhitzen von 1 g Graphit von 0° auf die Verflüchtigungstemperatur erforderlich ist, auf calorimetrischem Wege ermittelt und aus den gefundenen Werthen, sowie unter Annahme der specifischen Wärme des Graphits zu 0,52 die Temperatur der Verflüchtigung der Kohle zu 3500° berechnet.

An dieser Stelle ist das von G. Acheson[4]) erfundene, von O. Mühlhäuser[5]) studirte Carborundum zu erwähnen. Dieses neue Präparat, dessen Zusammensetzung der Formel CSi entspricht, wird durch Zusammenschmelzen von Kohlenpulver (Cokes) mit Sand unter Zusatz von wenig Chlornatrium im elektrischen Ofen erhalten und bildet blafsgrüne, diamantglänzende Krystalle, welche eine aufserordentliche, den Korund übertreffende Härte besitzen. Das Carborundum hat sich binnen Kurzem als Schleifmittel, zum Theil in Form von Steinen und Schleifrädern verarbeitet, in die Technik eingeführt und vielfach den natürlichen Schmirgel mit Erfolg zu ersetzen vermocht.

Steinkohlen. Die viel umstrittene Frage, wie lange die Kohlenvorräthe der Erde ausreichen, ist neuerdings von R. Nasse in einer besonderen Schrift: Die Kohlenvorräthe der europäischen Staaten und deren Erschöpfung[6]) auf Grund genauer Berechnungen des Umfanges der Ablagerungen in den einzelnen Ländern discutirt worden, wobei die Grenze der Abbaufähigkeit zu 1200 m Tiefe angenommen wurde. Was zunächst den Reichthum der aufserdeutschen Länder betrifft, so ist derselbe wie folgt veranschlagt:

Grofsbritannien und Irland . . .	198	Milliarden Tonnen
Frankreich	18	„ „
Oesterreich-Ungarn	17	„ „
Belgien	15	„ „
	248	Milliarden Tonnen.

[1]) Berg- u. hüttenm. Jahrb. 41, Heft 3. Auch als Sonderabdruck bei Arthur Felix, Leipzig 1893 erschienen. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 376. — [3]) Compt. rend. 115, 1273. Ueber den elektrischen Ofen von Moissan u. Violle s. ibid. 116, 549. — [4]) Amer. Patent 492767 v. 28. Februar 1893; Chem-Ztg. 1893, S. 398. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 485, 637; Dingl. polyt. Journ. 288, 192; 289, 120, 176; 290, 95; Zeitschr. f. analyt. Chem. 82, 564; s. auch Moissan, Compt. rend. 1893, 116, 1222; ferner dieses Jahrb. S. 73. — [6]) Berlin, Puttkammer und Mühlbrecht.

Dazu treten die im Deutschen Reiche vorhandenen 112 Milliarden Tonnen[1]), welche sich in nachstehender Weise auf die einzelnen Becken vertheilen:

Ruhr	50,0	Milliarden Tonnen
Saar	10,4	„ „
Aachen	1,8	„ „
Oberschlesien	45,0	„ „
Niederschlesien	1,0	„ „
Königreich Sachsen	0,4	„ „
Uebrige Fundstätten	0,4	„ „
	109,0	Milliarden Tonnen.

Dem entsprechend beziffert sich der Gesammtvorrath Europas auf 360 Milliarden Tonnen, wogegen derjenige der Vereinigten Staaten von Nordamerika, ausschliefslich der Kohlenfelder der Rocky Mountains, zu 684 Milliarden Tonnen veranschlagt ist.

Die mitteleuropäischen und die nordamerikanischen Kohlenvorräthe würden unter Berücksichtigung des Anwachsens der Production im seitherigen Mafsstabe nicht vor 650 Jahren erschöpft sein, so dafs die Gefahr eines Kohlenmangels noch in weiter Ferne liegt. Aufserdem ist zu berücksichtigen, dafs in Rufsland und insbesondere in China noch ungeheure Kohlenablagerungen vorhanden sind, welche bislang nur sehr unvollständig erschlossen wurden[2]).

In Bezug auf in letzter Zeit gemachte Kohlenfunde ist zu berichten, dafs das im Eifelgebiet erbohrte Lager sich als abbauwürdig erwiesen hat, und dafs sowohl die daselbst als auch die kürzlich im Canton Wallis erbohrten Kohlen anthracitischer Natur sind, während jüngst das Auftreten von Cannellkohle in dem im Uebrigen glanzkohleführenden Ostrau-Karwiner Becken constatirt worden ist[3]).

Was den Abbau, die Förderung und Aufbereitung der Steinkohlen betrifft, so liegen Mittheilungen hierüber von allgemeinerem Interesse nur in beschränkter Anzahl vor. Neben den bekannten Vorrichtungen, welche zum Anzeigen von in den Grubenbauen auftretenden Schlagwettern benutzt werden, sind im Laufe der letzten Jahre zwei neue Apparate empfohlen worden, von welchen der eine auf die Anwendung tönender Schwingungen (Hardy[4]), der andere auf das eigenthümliche Verhalten einer in einer Sicherheitslaterne ein-

---

[1]) Hierbei sind die Braunkohlen mit inbegriffen und als 3 Milliarden Tonnen Steinkohlen gleichwerthig angenommen. — [2]) Die Kohlen Russisch-Asiens sind neuerdings von Helmhacker, Zeitschr. f. prakt. Geologie 1893, S. 32, diejenigen Persiens von Stahl, Chem.-Ztg. 1893, S. 1596 beschrieben worden. Nach einer Angabe der Chemiker-Zeitung 1894, S. 89 sind vor Kurzem auch in Brasilien ausgedehnte Kohlenlager aufgefunden worden. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 284. — [4]) Chem.-Ztg. 1893, S. 1790; Repert. S. 96.

geschlossenen Wasserstoffflamme gegen entzündbare Gase (Clowes) gegründet ist.

Zur Bekämpfung der Schlagwetter selbst will Somzé[1]) im Gegensatze zu dem sonst üblichen Modus die Luft in den Gruben schwach comprimiren und auf diese Weise das beim Ventilationsverfahren zum Ausströmen aus den Stöfsen neigende Gas zurückdrängen. Ob jedoch durch einen mäfsig starken Druck Erfolge erreicht werden können, scheint bei der Vehemenz einzelner „Bläser" mindestens fraglich.

Im Anschlufs an die Schlagwetter sind die von Kämmerer und Oppler[2]) über das Verhalten von Sicherheitslampen gegen explosive Gasgemenge angestellten Versuche zu erwähnen, aus welchen hervorgeht, dafs selbst solche Lampen, welche sich bei den gewöhnlichen Gasgemischen — Wasserstoff, Dawsongas, Benzin- und Petroldämpfe — als sicher bewährt hatten, immer die Entzündung des Schwefelkohlenstoffdampfes zur Folge haben, sofern die Menge desselben einigermafsen beträchtlich ist.

In Bezug auf die häufig zu beobachtende Selbstenzündung der Steinkohlen liegen Publicationen von Clowes[3]) und Häpke[4]) vor, in welchen jedoch neue Erklärungen für diese Erscheinung nicht enthalten sind. Vielmehr führen beide Autoren in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtern die Selbstentzündung im Wesentlichen nur auf die grofse Absorptionsfähigkeit der Kohle für den atmosphärischen Sauerstoff zurück und schreiben dem Schwefelkies nur insofern eine gewisse Bedeutung zu, als er bei der Verwitterung das Zerfallen der einzelnen Stücke veranlafst und dadurch dem Luftzutritte Vorschub leistet.

Ueber die Heizkraft von Steinkohlen verschiedener deutscher sowie einiger ausländischer Zechen sind auf der kaiserlichen Werft zu Wilhelmshafen seit einer Reihe von Jahren vergleichende Versuche angestellt worden, deren Ergebnisse vor Kurzem dem interessirten Publicum zugänglich gemacht wurden[5]). Von sonstigen Veröffentlichungen über einzelne Brennstoffe ist noch eine Notiz von Dronin[6]) erwähnenswerth, in welcher die Zusammensetzung der in den Hüttenwerken der Anden zum Heizen benutzten Materialien mitgetheilt ist.

---

[1]) Glückauf 1893, S. 1016. — [2]) Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1893, S. 101. — [3]) Journ. of Gaslighting 1893, p. 58. — [4]) Chem.-Ztg. 1893, S. 916. Derselbe Autor hat in einer selbständigen Schrift: Die Selbstentzündung von Schiffsladungen, Baumwolle und anderen Faserstoffen, Steinkohlen, Heuhaufen, Tabak etc., sowie deren Verhütung, Bremen 1893, das bislang über die Selbstentzündung bekannt Gewordene zusammengestellt; s. auch Cap. Spinnfasern. — [5]) Zusammenstellung der vergleichenden Versuche über die Heizkraft und andere in technischer Beziehung wichtige Eigenschaften verschiedener Steinkohlen. Ausgeführt auf der kaiserl. Werft zu Wilhelmshafen. Berlin, Mittler & Sohn, 1893. — [6]) Nach Chem.-Ztg. Repert. 1893, S. 244.

Generatorgas. Die von Fr. Siemens vorgeschlagene Regenerirung der in den Abgasen der Feuerungen enthaltenen Kohlensäure[1]) ist neuerdings von Ferd. Fischer[2]) zum Gegenstande eingehender Studien gemacht worden, und kommt der Letztere auf Grund seiner Berechnungen zu dem Schlufs, dafs die Einführung der stickstoffreichen Verbrennungsproducte in den Gaserzeuger unter allen Umständen unvortheilhaft ist. Die von betheiligter Seite gemachte Angabe, dafs in einem speciellen Falle durch Anwendung des Siemens'schen Verfahrens auf ein älteres Ofensystem eine Brennmaterialersparnifs von 50 Procent erzielt worden ist, beweist nach Fischer's Ansicht nur, dafs diese Anlage fehlerhaft construirt war und kann man sich den Ausführungen Fischer's über den Werth des neuen Siemensofens um so weniger ganz verschliefsen, als von einer weiteren Verbreitung desselben nichts bekannt geworden ist.

Ein neues, eigenartiges Verfahren zur Erzeugung von Wasser- resp. Mischgas ist von R. Mannesmann[3]) vorgeschlagen worden. Dasselbe besteht darin, dafs continuirlich ein kleiner Theil des in einem Generator producirten Luftgases abgesaugt, mit Wasserdampf gemischt und dann durch einen heifsen Wärmespeicher geführt wird, worauf das Gasgemenge wieder in den Generator zurückgelangt und zur Vergasung frisch aufgegebenen Brennstoffes verwendet wird. Ob diese Art der Mischgasbereitung Vorzüge vor der gewöhnlichen Arbeitsweise bietet, mufs vorläufig dahin gestellt bleiben und gilt das Gleiche auch von dem der Firma Fr. Krupp patentirten neuen Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff und Wassergas[4]), welches in der Art ausgeführt wird, dafs man Wasserdampf über ein hocherhitztes Gemenge von kohlehaltenden Materialien mit den Hydraten oder Carbonaten der Erdalkalien leitet, worauf den gasförmigen Reactionsproducten die Kohlensäure entzogen wird. Inwieweit für den letztgenannten Zweck das von Solvay & Cie.[5]) zur Absorption von Kohlensäure vorgeschlagene Natriumferrit benutzt werden kann, läfst sich nur auf Grund praktischer Erfahrung feststellen.

Feuerungstechnik. Bereits im Jahre 1868 hat Crampton empfohlen, die Steinkohlen unter Umgehung der gewöhnlichen Rostfeuerung in der Weise zu verbrennen, dafs man sie mit Hülfe von schwach geprefster Luft in Form eines feinen Pulvers in den Feuerraum einbläst. Im Laufe der letzten Jahre ist dieser Gedanke von verschiedenen Seiten wieder aufgegriffen worden, und hat neuer-

---

[1]) Dies. Jahrb., II. Jahrg., S. 330. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 506; 1894, S. 88. Daselbst ist auch die Untersuchung einer fehlerhaft functionirenden Mischgasanalyse erörtert. — [3]) D. R.-P. 66326 v. 24. Febr. 1891. — [4]) D. R.-P. 67827 v. 3. April 1892. — [5]) D. R.-P. 67566 v. 21. Aug. 1891.

dings die automatische Kohlenstaubfeuerung das Interesse weiter Kreise wachgerufen. Ob jedoch in der That dieser Feuerungsmodus der Verbrennung der Kohlenstücke auf gut construirten modernen Rosten überlegen ist, bleibt für den objectiven Fachmann so lange unentschieden, als der Nachweis eines höheren Nutzeffectes aussteht. Die Untersuchung der Abgase bietet ein ebenso einfaches wie sicheres Mittel, um diese Frage in der Hauptsache zu entscheiden. Ist der zur vollkommenen Verbrennung erforderliche Luftüberschufs nachweislich dauernd geringer, als bei der gewöhnlichen Rostfeuerung, so dürften sich die sonst dem Verfahren vorläufig entgegenstehenden Schwierigkeiten mit der Zeit überwinden lassen, während andernfalls die „Staubfeuerung“ auf keine ernstliche Beachtung Anspruch machen kann.

Ein noch ungünstigeres Prognostikon ist den auf die Verwendung von Kohlenstaub zum directen Motorenbetrieb gerichteten Bestrebungen zu stellen, welche nach einer den technischen Journalen entnommenen Notiz von der Firma Fr. Krupp ausgehen. Wiewohl es nicht zweifelhaft sein kann, dafs sich die Expansivkraft der bei der rapiden Verbrennung von Kohle mit Luft entstehenden Gase nach dem Princip der Gaskraftmaschinen zum Bewegen eines Kolbens benutzen läfst und dafs hierbei mit demselben Brennstoffaufwande eine gröfsere Arbeit als durch die Dampfmaschine geleistet werden kann, so dürfen doch die bei der Ausführung des Gedankens zu Tage tretenden technischen Schwierigkeiten nicht unterschätzt werden. Auch ist zu bedenken, dafs die neue Maschine, streng genommen, nicht mit der Dampfmaschine, sondern zunächst mit dem Mischgasmotor concurrirt, in welchem die Vorzüge des gasförmigen Brennstoffes voll zur Geltung kommen. Die prompte Entfernung der Schlacken aus dem Explosionscylinder gelingt voraussichtlich am ehesten, wenn man die Verpuffung überhaupt nicht im Cylinder selbst, sondern in einer besonderen Explosionskammer vornimmt; doch ist nicht bekannt geworden, ob sich die Versuche auch in dieser Richtung bewegt haben.

Was die Frage der Rauchverhütung betrifft, so ist dieselbe auch im abgelaufenen Jahre Gegenstand lebhafter Discussionen gewesen, ohne dafs sie jedoch — wie dies in der Natur der Sache liegt — eine allgemein befriedigende Lösung gefunden hat[1]).

Eine von der Firma Moët und Chandon in Epernay ausgeführte Anlage, bei welcher die Rufstheilchen durch Waschen der Abgase mit Wasser in sehr vollkommener Weise zurückgehalten werden, ist in der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1893, S. 915 beschrieben; der weiteren Verbreitung derartiger Ein-

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1893, S. 1236.

richtungen, zu welchen auch die von Dulcer[1]) vorgeschlagene zu rechnen ist, stehen jedoch die sehr hohen Anlage- und Betriebskosten entgegen.

In Ergänzung der im vorigen Jahrgange (S. 332) enthaltenen Notiz über den Siegert'schen Apparat zur Bestimmnng des specifischen Gewichts der Abgase der Feuerungen ist mitzutheilen, daſs neuerdings von Arndt[2]) zu demselben Zwecke eine Gaswage construirt worden ist, bei welcher die Wägung in einem an einem Wagbalken hängenden, unten offenen und continuirlich von den Gasen durchströmten Behälter vorgenommen wird, während sich bei der Siegert'schen Wage das specifische Gewicht resp. der Kohlensäuregehalt aus dem Auftriebe einer an einem Wagbalken befestigten, mit Luft gefüllten, geschlossenen Glaskugel ergiebt. Da bei der Arndt'schen Wage eine Compensationsvorrichtung für Druck- und Temperaturschwankungen nicht erforderlich ist, so erscheint sie einfacher als die Siegert'sche; doch kann ein zuverlässiges Urtheil darüber, welches von den beiden Instrumenten den Vorzug verdient, nur auf Grund vergleichender Prüfung und längerer Erfahrung abgegeben werden.

Steinkohlengas. Während sich in den Retortenhäusern der deutschen Gasanstalten Lade- und Ziehmaschinen nur langsam Eingang zu verschaffen vermögen und schiefliegende Retorten (System Cozé) bislang nur ganz vereinzelt aufgestellt worden sind, hat sich England als günstigerer Boden für Neuerungen auf diesem Gebiete erwiesen, indem dort kürzlich mehrere Etablissements zu dem Cozé'schen Systeme übergegangen sind. Auſserdem ist in Leeds eine Versuchsanlage in Betrieb genommen worden, bei welcher die Entgasung der zuvor zerkleinerten Kohle nach einem Vorschlage J. A. Yeadon's in continuirlicher Weise unter Benutzung einer um ihre Horizontalaxe rotirenden, automatisch arbeitenden Retorte erfolgt.

Leider hat der im Uebrigen praktische Apparat den Nachtheil, daſs er fast werthlose Cokes liefert und ist deshalb seine Benutzung von vornherein auf diejenigen Bezirke beschränkt, in welchen neben niedrigen Brennmaterialpreisen die Arbeitslöhne hoch sind.

Was sonstige auf die Retortenöfen bezügliche Einzelheiten betrifft, so ist nur ein von J. Hudler[3]) construirter Secundärluftregulator von Interesse, welcher eine selbstthätige und zuverlässige Regulirung des Zutrittes der Verbrennungsluft zu dem Generator-

---

[1]) D. R.-P. 68347 v. 3. Nov. 1891. — [2]) D. R.-P. 70829 v. 17. Sept. 1892; Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1893, S. 501. — [3]) Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1893, S. 10.

gas gestattet, wodurch nachtheiligen Temperaturschwankungen sowie unnützer Brennmaterialverschwendung vorgebeugt wird.

In Bezug auf die Reinigung des Rohgases ist zu berichten, dafs an Stelle der gewöhnlichen Masse von Hood und Salomon[1]) der Weldonschlamm, welcher dem Eisenoxyd in Hinsicht auf Wirksamkeit wesentlich überlegen sein soll, empfohlen worden ist, wogegen Solvay & Cie. das bereits erwähnte Natriumferrit, welches unter der Einwirkung der Kohlensäure in Natriumcarbonat und Eisenoxyd übergeht, anwenden wollen. Doch liegen zur Zeit keine Mittheilungen über die Brauchbarkeit dieser Verfahren vor, und auch der von Goodno herrührende Vorschlag, den im Leuchtgas enthaltenen Schwefelkohlenstoff durch Ueberleiten des Gases über Schwefel in Form von Schwefelblumen oder von gebrauchter Reinigungsmasse zu entfernen, ist bis jetzt nicht von anderer Seite besprochen worden.

Die bereits im vorigen Jahrgange gewürdigte Einführung des Auerlichtes hat sich als ein für die Leuchtgasfabrikation bedeutungsvolles Ereignifs erwiesen, indem die neue Beleuchtungsweise in Folge ihres niedrigen Preises bei gleicher Lichtstärke nicht nur mit dem elektrischen Lichte, sondern insbesondere auch vielfach mit dem Petroleum zu concurriren vermag.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht der Glühkörper im Wesentlichen aus den Oxyden des Cers, Lanthans, Didyms, Erbiums, Niobiums, Thoriums, Yttriums und Zirkoniums, welche hauptsächlich aus dem in Brasilien und Nordcarolina in sehr beträchtlichen Ablagerungen vorkommenden Monacit und wohl auch aus dem Zirkon gewonnen und in Form ihrer Nitrate zum Imprägniren des Baumwollgewebes benutzt werden[2]).

Wie Mc Kean festgestellt hat, zeigen die Oxyde der wichtigeren „Leuchtmetalle“[3]) unter gleichen Bedingungen und bei Benutzung eines Brenners von 85 Liter[4]) stündlichem Gasverbrauch (bei 25 mm Druck) die nachstehende Leuchtkraft und Lichtfarbe:

	Hefnerlichte	Farbe
Thoriumoxyd	31,36	blauweifs
Lanthanoxyd	28,32	weifs
Yttriumoxyd	22,96	gelbweifs
Zirkonoxyd	15,36	weifs
Ceroxyd	5,02	röthlich

[1]) Nach Chem.-Ztg. Repert. 1893, S. 208. — [2]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1893, S. 310. — [3]) An Stelle der seltenen Erden ist zur Herstellung von Glühkörpern ein Gemenge von Thonerde mit Chromoxyd, welches bei sehr hoher Temperatur ein röthlichgelbes Licht ausstrahlen soll (D. R.-P. 66 117 v. 14. Jan. 1891), vorgeschlagen worden. Auch sind die Silicate, Vanadinate etc. der Alkalien und alkalischen Erden als für den gleichen Zweck geeignet bezeichnet worden (D. R.-P. 64 737 v. 6. Mai 1891). — [4]) Diese Ziffer ist offenbar als aufsergewöhnlich niedrig zu bezeichnen (s. u.).

Der günstigste Lichteffect soll durch eine Mischung von zwei Drittel Thoriumoxyd und ein Drittel Yttriumoxyd erzielt werden. Spuren von Eisenoxyd beeinträchtigen die Leuchtkraft sehr stark, und steht die bekannte Thatsache, dafs die Lichtstärke nach einiger Zeit abnimmt, vielleicht damit im Zusammenhange, dafs — abgesehen von der Verunreinigung durch den atmosphärischen Staub — gelegentlich im Leuchtgas flüchtige Eisenverbindungen vorkommen[1]).

Der Gasverbrauch eines Auerbrenners ist nach den gemachten Angaben anscheinend auf 110 Liter pro Stunde im Durchschnitt anzunehmen; die hierbei entwickelte Lichtmenge wird auf 50,4 Hefnerlichte angegeben. Dieselbe Gasmenge entwickelt im offenen Schnittbrenner nur 10 Hefnerlichtstärken.

Die Wärmeentwickelung des Auerlichtes ist, verglichen mit derjenigen des gewöhnlichen Gaslichtes für dieselbe Lichtstärke, geringer, und zwar nicht nur in Folge des geringeren Gasconsums, sondern namentlich auch aus dem Grunde, weil ein gröfserer Procentsatz der producirten Wärme in Licht umgesetzt wird[2]).

Die zum Carburiren des Leuchtgases gebräuchlichen Methoden sind von Bunte[3]) sehr eingehend besprochen worden; was die speciell zum Carburiren des Wassergases in Nordamerika benutzten Arbeitsweisen betrifft, so sei hier auf die diesbezüglichen, zum Theil durch gute Abbildungen illustrirten Veröffentlichungen von Dürre[4]), Hempel[5]), Dicke und Lunge[6]) mit dem Bemerken hingewiesen, dafs in einzelnen Berichten auch die directe Verwendung des Wassergases zu Heizgasen geschildert ist.

Unter den Neuerungen auf dem Gebiete der Wassergasfabrikation ist das von Lewes[7]) herrührende Verfahren zu nennen. Dasselbe besteht darin, dafs man einen Wasserdampfstrom über glühendes Eisen leitet und dem so erhaltenen Wasserstoffgas ein Gemenge von Oel- und gewöhnlichem Wassergas, wie es beim Einblasen von Dampf und Naphta in einem mit heifsen Cokes gefüllten Cylinder entsteht, beimischt. Das aus dem Eisen gebildete

---

[1]) Dies. Jahrbuch 2, 331. — [2]) Bei einer Helligkeit von 16 Normalkerzen beträgt die Wärmemenge nur etwa $^1/_5$ derjenigen einer 16 kerzigen Flamme. Bezüglich der hygienischen etc. Vorzüge des Auerlichtes s. Renk, Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1893, S. 321; Feldmann, ibid. S. 222. — [3]) Ibid. S. 442. — [4]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1893, S. 794. 1413. Das in dieser Abhandlung erwähnte Verfahren zum Carburiren mittelst Naphta (d = 0,68 — 0,82) ist insofern bemerkenswerth, als hier ein nachträgliches Erhitzen des mit Naphtadämpfen gesättigten Gases in Retorten stattfindet, welches eine theilweise Umsetzung einzelner Naphta- und Gasbestandtheile und dadurch die „Fixirung" der ersteren bezweckt. — Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1893, S. 465. In diesem Berichte sind die verschiedenartigen Wassergasverfahren mit besonderer Berücksichtigung des Lowe- und Granger-, sowie des Kalkgas und Holzgasprocesses besprochen. — [5]) Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1893, S. 545. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 137. — [7]) Nach Chem.-Ztg. Repert. 1893, S. 183.

Oxyd wird dann durch auf gewöhnliche Weise erzeugtes Luftgas regenerirt, wodurch es gelingt, den Procefs der Gasbereitung zu einem continuirlichen zu gestalten.

Dem gewöhnlichen Wassergas ist das Lewes'sche Gas in Folge seines gröfseren Gehaltes an Wasserstoffgas in Hinsicht auf Heizkraft überlegen; ob ihm jedoch eine Zukunft bevorsteht, läfst sich vorläufig nicht mit Sicherheit beurtheilen.

Im Anschlufs an die Leuchtgase mag noch die von W. Young[1]) ausgearbeitete Methode zur Vergasung von flüssigen Kohlenwasserstoffen Erwähnung finden. Dieselbe bezweckt insbesondere die Nutzbarmachung der schottischen Schieferöle zur Gaserzeugung und beruht im Princip darauf, dafs die zunächst in einer Retorte bei verhältnifsmäfsig niederer Temperatur gewonnenen flüchtigen Producte gezwungen werden, eine Vorlage zu passiren, in welcher sich die später zur Destillation gelangenden Partien des Rohöls befinden. Hierdurch wird neben der Vorwärmung der letzteren eine ziemlich vollkommene Abscheidung der mitgerissenen Theer- und Oeldämpfe erreicht und ein Leuchtgas von sehr constanter Zusammensetzung erhalten. Nach den bis jetzt darüber vorliegenden Nachrichten erscheint das Aufsehen, welches das Lewes'sche Verfahren bei seinem Bekanntwerden erregt hat, bis zu einem gewissen Grade gerechtfertigt.

Analyse. Als ein empfindliches Reagens auf Kohlenoxyd ist von Habermann[2]) die ammoniakalische Silberlösung empfohlen worden. Zum Zweck der expeditiven Bestimmung des Stickstoffs im Leuchtgas schlägt L. Lang[3]) vor, eine abgemessene Probe des Gases mit einem bekannten Volumen Sauerstoff zu mischen, dann die Explosion einzuleiten und nach der Absorption der Kohlensäure und des Sauerstoffs direct das Volumen des Stickstoffs abzulesen. Diese Methode erscheint für technische Zwecke geeignet und giebt ohne Frage genauere Resultate, als wenn man zunächst die Einzelbestandtheile direct bestimmt und den Rest als Stickstoff in Rechnung stellt.

Petroleum. In Anbetracht der Thatsache, dafs über das Vorkommen und die Gewinnung des amerikanischen und zum Theil auch des russischen Petroleums sehr eingehende Berichte neuesten Datums vorliegen[4]), welche den sich specieller für den Gegenstand

1) Nach Chem.-Ztg. Repert. 1893, S. 241. — 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 324. — 3) Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1893, S. 493. — 4) Mühlhäuser, Dingl. polyt. Journ. 290, 15, 40, 184, 209. O. N. Witt, Die chemische Industrie 1894, S. 21 ff. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 39 ff.; s. auch Riche et Roume, Annal. d. Min. 94, 67. Die Oelfeuerungsanlagen auf der Ausstellung in Chicago sind von Geo. M. Meyer, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1894, S. 44, beschrieben worden.

Interessirenden zu Händen sind, beschränkt sich die Berichterstattung im Wesentlichen auf eine Zusammenfassung der aufserhalb des Rahmens der Columbischen Ausstellung erschienenen Publicationen.

Was zunächst europäische Fundstätten betrifft, so liegen über die im Elsafs, sowie über die in einzelnen Districten Italiens vorkommenden Erdölquellen Notizen vor, nach welchen die Rohölproduction in Pechelbronn [1]) von 1881 an bis 1. April 1893 rund 69,5 Mill. Kilogramm, diejenige Italiens [2]) im Jahre 1892 ca. 1,1 Mill. Kilogramm betrug.

Weiterhin ist zu berichten, dafs bei Wels in Oberösterreich ergiebige Quellen eines Naturgases erbohrt worden sind, welches aus 80 Vol.-Proc. Methan, 16 Vol.-Proc. Stickstoff und 4 Vol.-Proc. Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd besteht und somit im grofsen Ganzen dieselbe Zusammensetzung wie das nordamerikanische besitzt [3]).

In Bezug auf sonstige Vorkommen ist zu erwähnen, dafs in Persien (in der Umgebung von Semnan) angestellte Bohrungen bislang nur von sehr mäfsigem Erfolg begleitet waren, trotzdem das Auftreten ölführender Schichten in Persien schon seit Langem bekannt und sehr häufig beobachtet worden ist [4]).

Ueber das californische Petroleum haben Langfeld und O'Neill Angaben gemacht, aus welchen zu entnehmen ist, dafs das in den San Fernando-Bergen, Los Angeles County, in beträchtlichen Mengen geförderte Oel neben Paraffinen und Naphtenen Benzolhomologe enthält und seiner Zusammensetzung nach zwischen dem pennsylvanischen und russischen Petroleum steht [5]). Weitere Mittheilungen über denselben Gegenstand sind von Wernsheim [6]) bei Gelegenheit der Besprechung der von ihm näher studirten peruanischen Oele gemacht worden.

Was die Erdölreinigung betrifft, so sind vor Kurzem von Lunge [7]) nähere Angaben über das Verfahren, welches Frasch für die Entschwefelung der sehr unangenehm riechenden Ohioöle mit aufserordentlichem Erfolg ausgearbeitet hat, gemacht worden. Im Wesentlichen ist dasselbe auf die Beobachtung gegründet, dafs Metalloxyde (am geeignetsten erweist sich ein Gemenge von Kupfer-, Blei- und Eisenoxyd) die im Oel enthaltenen Schwefelverbindungen in der Hitze unter Bildung von Schwefelmetallen zerlegen und dafs die letzteren durch Rösten wieder leicht regenerirbar sind.

---

[1]) Daubrée, Compt. rend. 117, 265. — [2]) Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1893, S. 292. — [3]) Ob die nahe liegende Vermuthung, dafs diesem Auftreten von Gas ein solches von Oel nachfolgen wird, gerechtfertigt ist, kann nur die Zeit lehren. — [4]) Chem.-Ztg. 1893, S. 1409. — [5]) Nach ibid., Repert. 1893, S. 58. — [6]) Chem.-Ztg. 1892, S. 795. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 69.

Weiterhin sind von Zalòziecki [1]) Untersuchungen über die Rolle, welche dem Natronhydrat bei der Reinigung der Oele zufällt, angestellt werden. Die Arbeit ist jedoch noch nicht zum Abschlufs gelangt, und kann über dieselbe erst dann eingehender referirt werden, wenn greifbare Resultate vorliegen. Auf die von Lisenko und Stepanow [2]) mitgetheilten Ansichten über die Wirkungsweise concentrirter Laugen auf Kerosine bedürfen noch weiterer Klärung, wiewohl die Deutung einzelner Beobachtungen einleuchtend erscheint.

Was die beim Ueberhitzen des Erdöls resp. der Erdölrückstände entstehenden Producte anbelangt, welche zum Theil als Leuchtöle, zum Theil als Mineralfette und Schmieröle Verwendung finden, so hängt ihre Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen vom Röhmaterial, von der Zersetzungstemperatur und vom Druck ab [3]).

Aus einzelnen Destillaten läfst sich Paraffin ohne besondere Schwierigkeit erhalten und wird ein so gewonnenes Präparat seit Kurzem in einer allerdings von dem sächsisch-thüringischen Braunkohlenparaffin etwas abweichenden Qualität in beträchtlichen Quantitäten in den Handel gebracht.

Bei dieser Gelegenheit ist zu erwähnen, dafs es neuerdings Engler in Gemeinschaft mit Singer [4]) gelungen ist, auch aus den Druckdestillaten des Fischthrans Paraffin als solches neben Schmierölen zu isoliren. Hierdurch findet die Engler'sche Theorie der Erdölbildung eine neue Stütze und auch die Beobachtung Dickoff's [5]), dafs die durch Behandeln von Fischthran mit Oleum entstehenden Tumenolabkömmlinge identisch mit den von Spiegel aus Mineralölen (Schieferölen) erhaltenen Sulfosäuren identisch sind, läfst sich in gleichem Sinne verwerthen.

Die von Zaloziecki herrührende Methode zur Paraffinbestimmung, welche auf der Benutzung des Amylalkohols als Lösungsmittel für die Oele und des gewöhnlichen Aethylalkohols als Fällungsmittel für das Paraffin beruht, ist von Hoeland für Bestimmungen in Braunkohlendestillaten modificirt worden, nachdem er im absoluten Alkohol ein gutes Lösungsmittel für paraffinfreie Oele gefunden hatte [6]). Derselbe Chemiker hat auch die zahlreichen, zur Bestimmung des Schwefels in flüssigen organischen Substanzen in Hinsicht auf ihre Brauchbarkeit bei der Untersuchung der Braunkohlentheeröle geprüft [7]) und kommt dabei zu dem Schlufs, dafs zu diesem Zwecke nur die Behandlung mit Salpetersäure im Ein-

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **290**, 258. — [2]) Ibid. S. 139. — [3]) Chem.-Ztg. 1893, S. 70; Repert. S. 209, 265. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, **26**, 1449. — [5]) Dingl. polyt. Journ. **287**, 41; siehe auch Donath u. Strasser, Chem.-Ztg. 1893, S. 1788. — [6]) Chem.-Ztg. 1893, S. 1474, 1484, 1410. —. [7]) Ibid. S. 99. Siehe auch die Notiz von G. Brügelmann, ibid. S. 245.

schmelzrohre nach Carius oder die Verbrennung mittelst Kaliumchlorat unter Zusatz von Baryumcarbonat geeignet ist.

Ueber die Herstellung von Schmierölen und die zu ihrer Untersuchung dienenden Methoden liegen eine Anzahl selbständiger Schriften vor, auf welche hier nur verwiesen werden kann [1]).

II. Wasserreinigung.

Nutzwasser. Wenngleich der Chemiker dazu berufen ist, in Fragen der Wasserversorgung mitzusprechen, so wird doch die Beurtheilung eines Wassers in Hinsicht auf seine Verwendbarkeit zu Genufszwecken häufig dem Bacteriologen überlassen werden müssen, indem beispielsweise die Feststellung der pathogenen Natur bestimmter Bacterien nur an Hand des Sectionsbefundes möglich ist. Aus diesem Grunde beschränkt sich der Bericht im Wesentlichen auf eine Besprechung der Verfahren, welche zum Zweck der Nutzbarmachung des Flufs- oder Seewassers neuerdings vorgeschlagen oder kritisch beleuchtet worden sind. Zunächst ist zu constatiren, dafs der Klärung des Wassers durch Absitzenlassen vor der Filtration eine erhöhte Aufmerksamkeit von Seiten der Fachmänner geschenkt worden ist, und haben namentlich P. Frankland [2]) sowie auch Kümmel [3]) gezeigt, dafs unter Umständen durch blofses Stehenlassen des Wassers eine Verringerung der Keimzahl erreicht werden kann. Zum Zweck der Reinigung eisenhaltenden Grundwassers ist wiederholt die möglichst vollkommene Durchlüftung empfohlen worden und lassen sich in der That, wie aus den Mittheilungen Roosenboom's [4]) hervorgeht, auf diesem Wege befriedigende Resultate erreichen.

Was die Sandfiltration betrifft, so ist die stricte Durchführbarkeit der von dem Kaiserlichen Reichsgesundheitsamt aufgestellten „Erfahrungssätze über den Betrieb von Sandfiltern" [5]) von verschiedenen Seiten bezweifelt worden [6]). In der That erscheint selbst für den Fall, dafs die in den „Erfahrungsätzen" auf 100 mm (im Maximum) in der Secunde normirte Filtergeschwindigkeit eingehalten wird, der Werth dieser Bestimmung problematisch, seitdem

---

[1]) Rofsmäfsler, Das Petroleum und die Schmierölfabrikation. Leipzig 1893. Nach diesem Autor finden bestimmte Destillate der Rohnaphta in Rufsland eine sehr ausgedehnte Verwendung als Ersatz des Rüböles resp. in Mischung mit letzterem zum Speisen von Lampen, insbesondere in Kirchen. Grofsmann, Die Schmiermittel. Methoden zu ihrer Untersuchung und Werthbestimmung. Wiesbaden 1894. Künkler, Die Maschinenschmierung, die Schmiermittel und ihre Untersuchung. Mannheim 1893. — [2]) Chem.-Ztg., Repert. 1893, S. 137. — [3]) Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1893, S. 161. — [4]) Ibid. S. 241. — [5]) Ibid. 1892, S. 710. — [6]) Ibid. 1893, S. 67, 612.

Kümmel[1]) nachgewiesen hat, dafs die Anzahl der vom Filter durchgelassenen Keime nicht von der Geschwindigkeit der Filtration abhängt. Ob mit Hülfe anderer Filtrirvorrichtungen dauernd bessere Resultate, als mit dem gewöhnlichen Sandfilter erzielt werden können, lässt sich zur Zeit noch nicht endgültig entscheiden, wenngleich die über einzelne neue Materialien vorliegenden Berichte nicht ungünstig lauten. Dies gilt insbesondere von dem durch Zusammenfritten von Sandkörnern mit Glasmasse hergestellten Steinfilter der Wormser Filterplattenfabrik, welches Bessel-Hagen als dem Sandfilter überlegen bezeichnet[2]), sowie in der von Pukall[3]) erfundenen porösen Porcellanmasse, mit welcher allerdings nur Versuche im kleinen Mafsstabe angestellt worden sind[4]). Neben den rein mechanisch wirkenden Filtrirvorrichtungen sind neuerdings auch Verfahren empfohlen worden, welche eine Sterilisation resp. eine Abtödtung der Bacterien auf chemischem Wege bezwecken. Als Mittel hierfür sind insbesondere Alaun[5]), sowie Kupferchlorür mit darauf folgendem Kalkzusatz[6]) ins Auge gefasst worden; doch bedarf es kaum der Bemerkung, dafs derartige Vorschläge keinen Anspruch auf ernstliche Beachtung machen können.

Abwasser. Die in einwurfsfreier Weise beobachtete Thatsache der Selbstreinigung der Flüsse hat seit ihrem Bekanntwerden das Interesse des Hygienikers wie des Chemikers in Anspruch genommen. Zwar hat man von jeher, namentlich auch auf Grund der Arbeiten Boehm's, A. Meyer's, E. Laurent's, Schimper's und Stutzer's die Vegetation in den betreffenden Wasserläufen als eine der Ursachen des Verschwindens der gelösten organischen Substanz angesehen; doch ist die grofse Aufnahmefähigkeit speciell der Algen für Fäulnifsproducte, wie Fettsäuren, Leucin, Glycocoll und Tyrosin, erst in der jüngsten Zeit von Bokorny[7]) durch zahlreiche Versuche dargethan worden. Als weiteren wichtigen Factor, welcher namentlich bei der Vernichtung der pathogenen Bacterien eine grofse Rolle spielt, sind nach den Experimenten von Wolfhügel die gewöhnlichen Wasserbacterien anzusehen, während auf die Bedeutung des vom Flufswasser absorbirten Sauerstoffe für die im Wasser sich abspielenden Vorgänge von Emmerich hingewiesen worden ist. Neuerdings hat nun H. Buchner[8]) gezeigt, dafs auch das Licht

---

[1]) Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1893, S. 161. — [2]) Ibid. S. 71; D. R.-P. 68409 v. 13. Sept. 1891. Alkalibeständig sind jedoch im Gegensatze zu der Behauptung der Erfinder diese Filter nicht. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 26, 1159. — [4]) Auch Steingutmasse, welcher vor dem Brennen organische Substanzen oder kohlensaurer Kalk incorporirt worden ist, hat man als Filtermaterial empfohlen. — [5]) Centralbl. f. Bacteriologie 1892, 12, 132. — [6]) Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1893, S. 513. — [7]) Chem.-Ztg. 1894, S. 21. — [8]) Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1893, S. 71.

einen gewissen Einflufs auf die Selbstreinigung ausübt, und dafs insbesondere Typhus- und Cholerabacterien bei directer Belichtung in einzelnen Fällen durch die Sonne rasch zu Grunde gehen [1]).

Auch der Wirkung der Berieselung auf städtische Abwässer ist im abgelaufenen Berichtsjahre von mehreren Seiten Beachtung geschenkt worden [2]), und sind namentlich die Veränderungen, welche das Abwasser der Stadt Freiburg i. B. bei dieser Behandlung erleidet, Gegenstand sorgfältiger Studien gewesen [3]).

Unter den neuen Verfahren zur Reinigung von Abwasser ist vorläufig nur das von Krieg herrührende bemerkenswerth. Dasselbe besteht im Wesentlichen darin, dafs die Abwässer für sich, eventuell unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure oder nach dem Zusatz von Kalk mit Hülfe einer Centrifuge in starke Rotation versetzt werden, wodurch eine Sonderung der Bestandtheile nach dem specifischen Gewicht und in Folge der Reibung auch eine theilweise Abtödtung der Bacterien erfolgen soll. Die bis jetzt vorliegenden Berichte gestatten keineswegs ein endgültiges Urtheil über den Werth des Verfahrens zu fällen; es kann jedoch nicht fraglich sein, dafs eine Reinigung im gröfseren Mafsstabe nur unter bestimmten Voraussetzungen durch Centrifugen erreicht werden kann.

Was die Reinigung der Abwässer auf elektrischem Wege betrifft, so ist dieselbe von mehreren Seiten weiter verfolgt worden. Besondere Beachtung verdient ein Verfahren, welches in Brewster N. Y. in Anwendung steht und dem im vorigen Jahrgange besprochenen sowohl in Hinsicht auf ökonomische Arbeit, als auch auf zuverlässige Wirkung überlegen sein dürfte. Nach den vorliegenden Mittheilungen [4]) gestaltet sich die Ausführung in der Weise, dafs man durch Elektrolysiren von Salzlösung resp. Soole zunächst eine freies Chlor und Hypochlorit haltende Flüssigkeit herstellt und diese direct den zu reinigenden Abwässern zuführt. Es kann nicht zweifelhaft sein, dafs diese Methode, bei welcher natürliche Soolen verwendet werden können, erhebliche Vorzüge gegenüber der an einigen Orten üblichen Behandlung der Abwässer mit Chlorkalk besitzt, indem das Eingeben fester Substanzen in die Flufsläufe wegfällt und aufserdem eine innigere Mischung der Agentien erfolgt. Man darf daher wohl annehmen, dafs das Verfahren sich allgemeiner verbreiten und auch mit Vortheil benutzt werden wird.

Chemische Untersuchung des Wassers. In der in achter

---

[1]) Das elektrische Licht erwies sich als sehr viel weniger wirksam. Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 129. — [2]) Landwirthschaftl. Jahrb. 22, 801. H. Grandke, Die Rieselfelder von Berlin und die Spüljauche unter besonderer Berücksichtigung ihrer chemischen Beschaffenheit. Berlin 1892. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 84. — [4]) Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1893, S. 677.

Auflage erschienenen Analyse des Wassers von A. Wanklyn, übersetzt von Borckert, Charlottenburg 1893, sind die gebräuchlichen Untersuchungsmethoden mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung des freien und des Albuminoidstickstoffs behandelt. Aufserdem ist die Zusammensetzung des Wassers einzelner englischer Flüsse, sowie des Nils mitgetheilt und die nur ein ganz untergeordnetes Interesse bietende Geschichte des „Ammoniakverfahrens“ der Wasseranalyse weitschweifig discutirt.

II. Chemische Grofsindustrie.

Salpetersäurefabrikation.

Nachdem neuerdings die Fabrikation der Salpetersäure durch die Einführung vollkommenerer Condensationssysteme auf einem gewissen Höhepunkt angelangt ist, sind, wenigstens für die nächste Zukunft, wichtige Neuerungen auf diesem Gebiete um so weniger zu erwarten, als das gebräuchliche Verfahren einerseits die Gewinnung der Salpetersäure in concentrirter Form ohne erhebliche Verluste ermöglicht und andererseits zu einem bei der Herstellung von Salzsäure vortheilhaft verwerthbaren Nebenproduct führt.

Wenn trotzdem immer wieder neue Methoden zur Zersetzung des Chilisalpeters auftauchen, so ist diese Thatsache hauptsächlich auf eine ungenügende Würdigung der bestehenden Verhältnisse zurückzuführen. Dies gilt insbesondere von dem Vorschlag Vogt und Wichmann's [1]), den mit einem indifferenten Stoff wie Eisenoxyd, Manganoxyd etc. gemengten Salpeter mit Hülfe von Kohlensäure und Wasserdampf in auf ca. 350° erhitzten Retorten zu zersetzen. Vorausgesetzt auch, dafs auf diese Weise eine quantitative Austreibung der Salpetersäure und eine vollkommene Umwandlung des Nitrats in Carbonat gelingt, so ist doch einleuchtend, dafs dieses Verfahren an dem Nachtheil leidet, die Salpetersäure in verdünntem Zustande und mit niedrigen Stickstoffoxyden gemengt zu liefern. Dieser Umstand ist hinreichend, um der neuen Methode, welche übrigens in etwas anderer Form schon vor einer Reihe von Jahren empfohlen worden ist, von vornherein den Boden in der Technik zu entziehen.

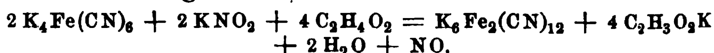
Bezüglich der Production an Salpetersäure ist zu bemerken, dafs dieselbe im Deutschen Reiche auf ihrer seitherigen Höhe geblieben ist, während sie im letzten Jahre in Rufsland eine beträchtliche Steigerung erfahren hat, was zweifellos auf den Bedarf der dort neu aufgenommenen Schiefswollfabrikation zurückzuführen ist,

[1]) D. R.-P. 69059 v. 17. Jan. 1892.

Analyse. Für die Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten ist die im vorigen Jahrgange erwähnte Ulsch'sche Methode — Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak mittelst Eisen und Schwefelsäure — neuerdings von Schenke[1]) empfohlen worden, während Th. F. Schmitt[2]) das von ihm schon früher vorgeschlagene Verfahren — Behandlung des Nitrats mit Zink-Eisenpulver unter Zusatz von Eisessig — verbessert hat und es als mit den übrigen in Hinsicht auf Genauigkeit, Schnelligkeit und Einfachheit gleichstehend bezeichnet.

Zur gasvolumetrischen Bestimmung der Salpetersäure benutzt Fr. Gantter[3]) ein von ihm construirtes Gasvolumeter. Dasselbe beruht darauf, dafs man die Flüssigkeitsmenge, welche durch das bei entsprechenden Reactionen sich entwickelnde Gas — im vorliegenden Falle Stickoxyd — verdrängt wird, mifst. Der Apparat ist verhältnifsmäfsig einfach und einer allgemeinen Verwendung in der Gasanalyse fähig.

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure, sowie zum Nachweis von salpetriger Säure neben Salpetersäure ist von van Deventer[4]) das Ferrocyankalium empfohlen worden. Die Reaction zwischen diesem Körper und Nitriten verläuft bei Gegenwart von Essigsäure nach der Gleichung:



$$2\,K_4Fe(CN)_6 + 2\,KNO_2 + 4\,C_2H_4O_2 = K_6Fe_2(CN)_{12} + 4\,C_2H_3O_2K + 2\,H_2O + NO,$$

so dafs die Menge des Nitrits durch Messen des abgeschiedenen Stickoxyds ermittelt werden kann. Die mitgetheilten Beleganalysen lassen die Methode als sehr genau und insbesondere auch für die Bestimmung des Nitrits im Trinkwasser brauchbar erscheinen.

Schwefelsäurefabrikation.

Die Literatur über die Schwefelsäurefabrikation hat im verflossenen Jahre eine werthvolle Bereicherung durch das Erscheinen der zweiten Auflage von G. Lunge's Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1893, sowie von Conrad W. Jurisch's Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Stuttgart 1893, erfahren. Aufserdem sind über einzelne Theile der Fabrikation von verschiedenen Seiten Mittheilungen gemacht worden, welche im Nachstehenden zusammengefafst sind.

Röstprocefs. Die bekannt gewordenen Neuerungen in der Construction von Röstöfen beziehen sich ausschliefslich auf mecha-

---

[1]) Chem.-Ztg. 1893, S. 977. — [2]) Ibid. S. 173. — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 32, 553. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 26, 589. Ueber die Benutzung dieser Reaction zum Nachweis von salpetriger Säure im Trinkwasser s. ibid. S. 932.

nische Oefen. Unter diesen beansprucht der einen verbesserten Mac-Dougall'-schen Ofen darstellende Apparat von H. Frasch das gröfste Interesse. Der Ofen ist von Lunge[1]) an Hand guter Zeichnungen eingehend beschrieben worden, und soll hier nur darauf hingewiesen werden, dafs er seine Superiorität über die ältere Form im Wesentlichen der sinnreich angebrachten Wasserkühlung der stehenden Rührwelle verdankt. Wie aus den Angaben Lunge's hervorgeht, hat sich der Ofen von Frasch zunächst zum Abrösten von Schwefelkupfer sehr gut bewährt, wogegen über den von A. Blezinger vorgeschlagenen Vergasungs- und Röstofen[2]) noch keine Erfahrungen vorliegen.

Die beim Rösten der Kiese und Blenden hinterbleibenden Abbrände halten bekanntlich immer Schwefel in Form von Schwefelmetall zurück, dessen Menge von der Natur des Röstgutes, von der Ofenconstruction, sowie von der Art der Führung der Operation abhängt und im Allgemeinen zwischen 0,2 bis 5 Proc. schwankt. Während aber Zweifel über die rationelle Zusammensetzung der Schwefelkiesabbrände kaum bestehen[3]), ist die Frage, in welcher Verbindungsform der Schwefel in der abgerösteten Zinkblende enthalten ist, bislang unentschieden gewesen. Jensch[4]) hat nun gezeigt, dafs der Sulfidschwefel in den Abbränden der oberschlesischen etc. Blenden[5]) ausschliefslich an Eisen gebunden ist, und dafs beim Abrösten eisenreicher Erze auf einen Schwefelgehalt von 2 Proc. alles Schwefelzink in Zinkoxyd umgewandelt ist.

An Stelle der umständlichen, von Schwarzenberg herrührenden Methode zur Berechnung der Zusammensetzung der Röstgase von Kiesen und Blenden hat C. W. Jurisch ein wesentlich vereinfachtes Verfahren empfohlen, welches sich jedoch nicht im Auszug wiedergeben läfst[6]).

Im Anschlufs an den Röstprocefs ist eine umfangreiche Arbeit von C. Reufs über die Beschädigung, welche der Bestand des Forstreviers Myslowitz-Kattowitz durch die aus den in- und umliegenden Betrieben entweichende schweflige Säure erleidet, zu

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 15. — [2]) D. R.-P. 65668 v. 19. Jan. 1892. — [3]) Die Abbrände der kupferhaltenden Pyrite enthalten das Kupfer theils als Sulfat, theils als Oxyd und theils als Sulfid. Das Mengenverhältnifs dieser drei Formen ist hauptsächlich von der Art und Weise der Abröstung, sowie von der Natur der Kiese abhängig. An Stelle der seither zur Löslichmachung des Schwefelkupfers üblichen chlorirenden Röstung empfehlen neuerdings Blattner und Kestner (Chem.-Ztg. 1893, S. 466) die Behandlung der Abbrände mit einem Gemisch von Salzsäure und Luft bei Rothgluth, wobei sämmtliches Kupfer in die lösliche Form übergeht und die überschüssige Salzsäure in derselben Weise wie beim Deaconprocefs gröfstentheils in Chlor umgewandelt wird. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 50. — [5]) Im Jahre 1891 wurden ca. 11 Proc. der deutschen Schwefelproduction aus den beim Abrösten der Zinkblende entweichenden Gasen gewonnen. Chem.-Ztg. 1893, S. 1321. — [6]) Chemische Industrie 1893, S. 211.

erwähnen[1]). Auf die Mittel zur Beseitigung der constatirten Mifsstände einzugehen, liegt aufserhalb des Rahmens des genannten Werkes; es sei jedoch an dieser Stelle auf ein neuerdings der Actiengesellschaft Georg Egestorff's Salzwerke in Linden patentirtes Verfahren zur Condensation von Säuren aus Rauch- oder Röstgasen hingewiesen, bei welchem die Röstgase, bevor sie in den Schornstein eintreten, in ziemlich vollkommener Weise durch Kalkmilch entsäuert werden[2]).

Bleikammerprocefs. Das Bestreben, den für die Erzeugung einer bestimmten Menge Schwefelsäure erforderlichen Kammerraum zu verringern, resp. die Säureproduction eines bestehenden Systemes zu vergröfsern, hat bekanntlich zu einer Reihe von Vorschlägen geführt, welche im grofsen Ganzen darauf hinauslaufen, den in Gas- oder Nebelform befindlichen Agentien eine grofse Oberfläche darzubieten und ihnen gleichzeitig einen Theil der Reactionswärme zu entziehen.

Unter den auf diesem Princip basirenden Constructionen hat der Lunge-Rohrmann'sche Plattenthurm seit seinem Bekanntwerden die gröfste Beachtung sowohl von Seiten der Theoretiker wie der Praktiker gefunden. Neuerdings hat nun Lunge in einer Controverse mit Hurter[3]), welcher auf rechnerischem Wege zu dem entgegengesetzten Resultate gekommen war, dargelegt[4]), dafs in dem auf geometrischer Grundlage construirten Plattenthurm eine sehr vollkommene Vertheilung der Gase stattfinden mufs, und dafs derselbe gerade in diesem Punkte dem Gloverthurm weit überlegen ist. Um die Wirksamkeit des letztgenannten Apparates zu erhöhen, hat Knab[5]) vorgeschlagen, das Innere desselben mit einer Anzahl horizontal liegender, wendeltreppenförmig über einander angeordneter Thonrohre auszusetzen. Es ist jedoch zweifelhaft, ob sich auf diese Weise eine vollkommenere Ausnutzung der Nitrose erzielen läfst, als mit Hülfe der allgemein gebräuchlichen, aus Quarzfindlingen oder Thonrohrsegmenten bestehenden Füllung, indem auch mit der letzteren bei sorgfältigem Betriebe sehr gute Resultate erzielt werden.

---

[1]) C. Reufs, Rauchbeschädigung in dem von Thiele-Winckler'schen Forstreviere Myslowitz-Kattowitz. Goslar 1893. — [2]) D. R.-P. 70396 v. 16. Sept. 1892. — [3]) Nach der Anschauung Hurter's ist von den gebräuchlichen Methoden zur Behandlung von Gasen mit Flüssigkeiten das Ausbreiten der letzteren auf grofsen Oberflächen mit kleinen Zwischenräumen, durch welche das Gas emporsteigt, immer die geeignetste. Von den beiden aufserdem in Betracht kommenden Methoden, der Vertheilung des Gases in einer Flüssigkeitsschicht (durch Einpressen oder Durchsaugen des Gasstromes) und der Vertheilung der Flüssigkeit in dem Gasstrome (durch Verstäuben derselben), giebt er der ersteren den Vorzug. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 328. — [5]) D. R.-P. 67085.

Auf eine Neuerung in der Construction der Bleikammern ist Walter und Boeing ein Patent ertheilt worden[1]). Dieselbe besteht darin, daſs in die Bleikammern verticale, aus säurefestem Material hergestellte, die ganze Breite durchsetzende Hohlmauern eingebaut werden, durch welche die Gase und Dämpfe mittelst geeigneter Ein- und Austrittsöffnungen hindurchströmen und sich so innig mischen. Inwieweit sich diese Einrichtung praktisch bewährt, ist bislang nicht bekannt geworden; die schon früher von verschiedenen Seiten angestellten Versuche, den Weg der Gase etc. in der Kammer durch eingesetzte Scheidewände zu beeinflussen, sind immer an der geringen Haltbarkeit der letzteren gescheitert.

Concentration. Die Beobachtung, daſs eine sehr beträchtliche Temperaturerniederung stattfindet, wenn ein Strom heiſser Luft über erhitzte Schwefelsäure streicht[2]), hat Cl. Keſsler veranlaſst, eine neue Concentrationsvorrichtung zu construiren, bei welcher das Abdampfen der Kammersäure auf 66° durch die directe Berührung mit heiſsen Verbrennungsgasen erfolgt[3]). Der Apparat ist aus säurefestem Material (Volvicsteine, Porcellan, resp. Blei) hergestellt und besteht im Wesentlichen aus einem geräumigen, viereckigen Kasten nebst einer darüber luftdicht aufgestellten Colonne. Die zu concentrirende Kammersäure flieſst von oben nach unten über die einzelnen Etagen der Colonne in den Kasten und von da in ein Reservoir, während die Gase einer Koksfeuerung, durch einen Strahlapparat angesaugt, sich in entgegengesetzter Richtung bewegen und nach dem Austritte aus dem Systeme zum Zwecke der Abscheidung mitgerissener Säure abgekühlt resp. gewaschen werden.

Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen erlaubt der Keſsler'sche Apparat, welcher sich auch in Deutschland eingeführt hat, die Concentration der Kammersäure mit einem sehr geringen Brennstoffaufwande (circa 10 kg Koks auf 100 kg fertiger Säure), und entspricht auch in Hinsicht auf Anschaffungspreis und Haltbarkeit allen Anforderungen. Dagegen wird von einigen Seiten behauptet, daſs der Keſsler'sche Apparat sich für die Herstellung höchst concentrirter Säure weniger brauchbar erweise, und daſs er sich hauptsächlich nur für die gewöhnliche 66grädige Säure (von 93 bis 95 Proc. H_2SO_4-Gehalt) eigne. Aber selbst mit dieser Einschränkung erscheint das neue Verfahren sehr beachtenswerth und bekundet unzweifelhaft einen viel bedeutenderen Fortschritt, als die Methode

---

[1]) D. R.-P. 71 908 v. 30. Aug. 1891. — [2]) Diese Erscheinung läſst sich ohne Frage auch an anderen Flüssigkeiten beobachten. — [3]) Monit. scientif. 1893 [4], 7, 366. Eine durch sehr gute Abbildungen illustrirte Beschreibung des Keſsler'schen Apparates ist in der 2. Auflage von Lunge's Handb. d. Schwefelsäurefabr. S. 675 enthalten.

des Abdampfens der Schwefelsäure im Vacuum, welches neuerdings wieder empfohlen worden ist[1]), trotzdem die bisherigen Erfahrungen in dieser Richtung ungünstig lauten.

Schliefslich ist noch zu erwähnen, dafs Alfred H. Bucherer[2]) auf Grund theoretischer Untersuchungen vorgeschlagen hat, zum Concentriren der Schwefelsäure elektrische Wärme zu benutzen. Wie jedoch vom Referenten in Gemeinschaft mit A. Niethammer[3]) angestellte Versuche ergeben haben, stellt sich der pro 1 kg fertiger Säure nothwendige Energieaufwand so hoch, dafs die Methode, trotz der grofsen Vorzüge, welche sie allen übrigen Verfahren gegenüber besitzt, nicht wohl für den Grofsbetrieb in Betracht kommen kann.

Analyse. Marchlewski[4]) hat sich der dankenswerthen Aufgabe unterzogen, die verschiedenen zur Bestimmung des Sulfidschwefels gebräuchlichen Methoden zu prüfen und kritisch zu beleuchten. Bei dieser Gelegenheit hat er unter Anderem darauf aufmerksam gemacht, dafs die Groczer'sche Methode, nach welcher die im Eisenkies enthaltenen Disulfide zunächst durch Glühen mit metallischem Eisen in Monosulfide übergeführt und dann behufs Austreibung des Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff mit Säure behandelt werden, speciell bei Pyriten unsichere Resultate giebt, weil hierbei etwa vorhandene Sulfate zum Theil reducirt werden.

Perschwefelsäure[5]). Im Anschlufs an die Schwefelsäure ist zu erwähnen, dafs das Ammoniumsalz der Perschwefelsäure, welches sich auf Grund der Angaben von Elbs[6]) leicht in beliebigen Mengen gewinnen läfst, neuerdings fabrikmäfsig hergestellt wird. In Folge seiner energisch oxydirenden Eigenschaft steht diesem Präparat unzweifelhaft eine grofse Zukunft bevor und läfst es sich unter Anderem mit Vortheil zur glatten Ueberführung von Ferrocyankalium in Ferricyankalium etc. benutzen.

Sodafabrikation.

Elektrolyse. Die bereits in den früheren Jahrgängen enthaltene Andeutung, dafs das Problem der elektrolytischen Zerlegung wässeriger Lösungen der Alkalichloride im Grofsen als gelöst anzusehen ist, ist neuerdings auch von anderer Seite[7]) bestätigt

---

[1]) D. R.-P. 71 580 v. 22. März 1893. — [2]) Chem.-Ztg. 1893, S. 1597. — [3]) Chem.-Ztg. 1893, S. 1907. — [4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 32, 1, 403. — [5]) Dies. Jahrb., II. Jahrg., S. 74. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. 48 (1893), 185. Das Verfahren von Elbs beruht, ebenso wie das Berthelot'sche, auf Elektrolyse des Ammoniumsulfates. — [7]) Führer durch die Ausstellung der Chemischen Industrie Deutschlands auf der Columbischen Weltausstellung. Berlin 1893.

worden. Wie verlautet, soll die in Frankfurt domicilirte chemische Fabrik Elektron eine von ihr in Bitterfeld (Regierungsbezirk Merseburg) erbaute Anlage zur Zerlegung von Chlornatrium binnen Kurzem in Betrieb nehmen, nachdem das in Griesheim a. M. gelegene, derselben Gesellschaft gehörende Etablissement schon seit längerer Zeit die Fabrikation von Kalihydrat und Chlorkalk mit großem Erfolge aufgenommen hat.

Weiterhin ist in Snodland (Kent) eine Anlage nach dem Lesueur-Procefs in Betrieb genommen worden, und auch in Rumford-Falles (U. S. A.) soll diese Methode zur Herstellung von Aetznatron und Chlor im Gebrauche sein.

Das Wesen dieser wie auch der Greenwood'schen Methoden ist vor einiger Zeit von Crofs und Boran besprochen worden[1]), und sind seitdem weitere Einzelheiten darüber nicht an die Oeffentkeit gelangt. Trotzdem kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs die aus coagulirtem Blutalbumin bestehenden Diaphragmen Lesueur's sich nicht auf die Dauer bewähren[2]), während man sich über die Brauchbarkeit der Greenwood'schen Scheidewände (jalousieartig über einander angeordnete, V-förmige Porcellankörper, deren Zwischenraum mit Asbest ausgefüllt sind) vorläufig kein sicheres Urtheil bilden kann.

Anderweitige Anordnungen zur Trennung der die Elektroden umgebenden Flüssigkeiten sind neuerdings von Faure[3]), Cutten[4]), Blackmann[5]) und Andredi[6]) angegeben worden; doch kann keine derselben als eine befriedigende Lösung der Aufgabe, die Rückzersetzung der durch die Elektrolyse gebildeten Producte ohne erhebliche Steigerung der Spannung am Bade zu verhindern, angesehen werden.

Viel mehr Aussicht auf praktische Verwendbarkeit bieten dagegen aus Pukall'scher Thonmasse bestehende Diaphragmen[7]). Falls es gelingt, aus diesem Material haltbare Platten von der erforderlichen Gröfse (circa 1 qm) herzustellen, wird sich die elektrolytische Sodagewinnung allgemeiner verbreiten, und ist die chemische Industrie der königlichen Porcellanmanufactur in Berlin zu be-

---

[1]) Journ. of the Soc. of Chem. Industr. 1892, p. 963. Eine durch eigene Erfahrungen des Referenten erweiterte freie Uebersetzung dieser Abhandlung ist in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 392 enthalten. — [2]) Dasselbe gilt von dem Riekmann'schen Diaphragma (D. R.-P. 71378 v. 21. März 1893), welches aus mit Kaliumdichromat behandeltem Leim besteht. — [3]) D. R.-P. 70727 v. 8. Sept. 1892. — [4]) D. R.-P. 69461 v. 16. Jan. 1892. — [5]) D. R.-P. 69087 v. 25. Oct. 1892. Ob das von dem Erfinder vorgeschlagene Centrifugiren der Elektrolyte irgend welchen Vortheil bietet, mufs dahin gestellt bleiben. — [6]) D. R.-P. 69720 v. 31. Dec. 1892. Der Erfinder verwendet poröse Kohlen als Diaphragma. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 9.

sonderem Danke verpflichtet, dafs sie es unterlassen hat, diese vielleicht sehr wichtige Erfindung unter Patentschutz zu stellen.

Was die Bildung von Nebenproducten, wie Hypochloriten etc., bei der Elektrolyse von Salzlösungen betrifft, so ist dieselbe in allen Fällen auf secundäre Reactionen zurückzuführen und im Allgemeinen von ganz untergeordneter Wichtigkeit [1]). Dagegen nimmt in dem Mafse, in welchem das Alkalichlorid verschwindet und durch Alkalihydrat ersetzt wird, der Nutzeffect ab, indem dann ein Theil des Stromes zur Zersetzung des letzteren verbraucht wird. Um diesem Mifsstande zu begegnen, wollen Hermite und Dubosc das frei werdende Alkali an Thonerde binden. In dieser Absicht geben sie von vornherein gelatinöses Thonerdehydrat oder Aluminiumchlorid in den Kathodenraum ein, worauf dann das entstandene Aluminat aufserhalb des elektrolytischen Bades mit Kohlensäure behandelt wird [2]). Ob dieses Verfahren Vorzüge vor den im ersten Jahrgang skizzirten Arbeitsweisen bietet, ist mindestens zweifelhaft.

Was die zur Gewinnung von Natrium- resp. Kaliumamalgam bestimmten Apparate betrifft, so darf angenommen werden, dafs die von Atkins und Appleyarth [3]) herrührende Construction sich nicht bewährt hat, indem Hermite und Dubosc auf eine Abänderung derselben ein Patent genommen haben [4]), über deren Werth sich jedoch vorläufig ebenso wenig wie über eine von Kellner [5]) für den gleichen Zweck empfohlene Vorrichtung ein Urtheil bilden läfst.

Schliefslich sei noch darauf hingewiesen, dafs die Gesichtspunkte, welche bei der Elektrolyse im Allgemeinen wie im Besonderen in Betracht kommen, von F. Oettel in einer selbständigen Schrift, „Anleitung zu elektrochemischen Versuchen, Freiberg 1894“, eingehend erörtert worden sind.

Solvayverfahren. Ueber Neuerungen auf dem Gebiete der Ammoniaksodafabrikation ist im abgelaufenen Berichtsjahre nichts bekannt geworden; dagegen hat Fafsbender eine gröfsere Abhandlung über den Dampfverbrauch einer für eine Tagesproduction von 11 000 kg calcinirter Soda bestimmten Anlage veröffentlicht [6]).

Leblancverfahren. Das in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit zu grofser Bedeutung gelangte Claus-Chance'sche Verfahren zur

---

[1]) Die in einer Abhandlung Oettel's, Chem.-Ztg. 1894, S. 69, mitgetheilte Thatsache, dafs Hypochlorite nur in Folge von Reactionen zwischen den Producten der Elektrolyse entstehen, sowie dafs bei der Elektrolyse einer Salzlösung das entstandene Alkali die Rolle eines Leiters mit übernimmt, ist bereits im I. Jahrg., S. 318 in ihrer vollen Bedeutung gewürdigt worden. — [2]) Franz. Pat. 220492 v. 8. Juli 1892. — [3]) Dies. Jahrb., II. Jahrg., S. 343. — [4]) D. R.-P. 67851 v. 26. April 1892. — [5]) D. R.-P. 70007 v. 17. Aug. 1892. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 139, 165, 224, 256.

Regenerirung des Schwefels aus den Sodarückständen läfst trotz aller sonstigen Vorzüge in einigen Punkten zu wünschen übrig. Insbesondere entweichen beim Betriebe erhebliche Mengen von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure in die Atmosphäre, und aufserdem häuft sich das massenhaft abfallende Calciumcarbonat in Form grofser Halden an, welche ein ansehnliches Terrain beanspruchen. In den meisten Fabriken leitet man die Gase, um schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, durch mit Kalk beschickte Scrubber, wobei jedoch ein sehr bedeutender Aufwand an Kalk erforderlich ist, da dieses Agens schon nach kurzer Zeit unwirksam wird. Kynaston[1]) hat nun vorgeschlagen, die Gase zur Herstellung von Natriumhyposulfit zu verwerthen; doch ist bislang nicht bekannt geworden, ob ein hierauf basirendes Verfahren Eingang in die Technik gefunden hat.

Künstliche Trona. Nach den Untersuchungen Cl. Winkler's[2]) und B. Reinitzer's[3]) kommt dem künstlichen Product, dessen Bildung bei Gelegenheit der Herstellung von Krystallsoda aus Ammoniaksoda beobachtet worden ist, ebenso wie dem natürlichen, die Formel $Na_2CO_3 + NaHCO_3 + 2H_2O$ zu.

Chlorindustrie.

Die Zahl der auf dem Gebiete der Chlorindustrie im Laufe der Jahre gemachten Vorschläge ist so grofs, dafs es heute schwer fällt, sich ohne besondere literarische Hülfsmittel eine Uebersicht über das umfangreiche Material zu verschaffen. Es wird deshalb von den interessirten Kreisen dankbar empfunden, dafs N. Caro es unternommen hat, die auf die Darstellung von Chlor und Salzsäure bezüglichen Abhandlungen und Patente in fünf Gruppen geordnet zusammenzustellen, von welchen jede über ein Dutzend Nummern enthält[4]). Vergleicht man jedoch die Zahl der überhaupt vorgeschlagenen mit der Zahl der mit dauerndem Erfolge in die Technik übergegangenen Methoden, so kann man sich der Ueberzeugung nicht verschliefsen, dafs auch in dieser Branche, wie in den meisten übrigen Zweigen der chemischen Industrie, nur ein sehr kleiner Procentsatz der Erfindungen anderer als ephemerer Natur ist. In Wirklichkeit beträgt die Zahl der Verfahren zur Chlorgewinnung, welche zur Zeit eine gröfsere Bedeutung besitzen, kaum ein halbes Dutzend. Hiervon basiren drei auf der Dehydrirung des Chlorwasserstoffs [mittelst atmosphärischen Sauerstoffs: Deacon-

---

[1]) Nach Monit. scientif. [4] 8, 46. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 446, 599. — [3]) Ibid. S. 573. — [4]) N. Caro, Darstellung von Chlor und Salzsäure, unabhängig von der Leblanc-Soda-Industrie. Berlin 1893.

Hurter, mittelst Mangansuperoxyd: Weldon, und mittelst Salpetersäure: Schlösing[1])], während die übrigen die Abscheidung des Chlors aus den Chloriden der Alkali- und Erdalkalimetallen erstreben. Unter den letzteren kann vorläufig nur die elektrolytische Zerlegung des Chlornatriums und Chlorkaliums in wässeriger Lösung Anspruch auf die Beachtung weiterer Kreise machen; die sonstigen zur Gewinnung von Chlor aus Chlormetallen zur Zeit bekannten Methoden haben, so interessant sie vom chemischen wie vom technischen Standtpunkte aus auch sind, nicht die ihnen von Einzelnen vindicirte Bedeutung.

Die Versuche, die an der Anode zunächst entstehende Chlorlösung direct zum Bleichen von Fasern etc. zu verwenden, sollen neuerdings befriedigende Resultate ergeben[2]); doch steht nicht zu erwarten, dafs das Hermite'sche Bleichverfahren[3]) das Arbeiten mit Chlorkalk vollständig verdrängen wird. Auch die Verwendung von gasförmigem Chlor zum Bleichen des Papierzeuges[4]) dürfte sich vorläufig nur ganz vereinzelt Eingang in die Technik verschaffen, indem eine völlig gleichmäfsige Wirkung auf diesem Wege nur sehr schwierig zu erreichen und die Mehrzahl der Papierfabriken so wie so auf den Bezug von Chlorkalk angewiesen ist. Ob man die Reactionsfähigkeit des Chlorgases beim Bleichen oder bei der Herstellung von Präparaten in der That durch dunkle Entladungen oder durch einen Funkenstrom erhöhen kann, wie dies C. Kellner behauptet[5]), läfst sich nur auf Grund sorgfältiger Versuche entscheiden.

Alkalichlorate. Ueber die Gewinnung von Kaliumchlorat auf elektrolytischem Wege dringt wenig in die Oeffentlichkeit und es verlautet nur, dafs man in dem der Gesellschaft L'Électro-Chimie gehörenden Etablissement Vallorbes bei den Calculationen für 1 kg Kaliumchlorat einen Aufwand von 24 elektrischen Pferdekraftstunden rechnet.

---

[1]) Bei dem Schlösing'schen Verfahren, welchem die Reactionen: I. $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$, II. $MnCl_2 + MnO_2 + 4HNO_3 = 2Mn(NO_3)_2 + 2H_2O + Cl_2$, III. $Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$, IV. $2NO_2 + H_2O = 2HNO_3$ zu Grunde liegen, wird thatsächlich nur ein Theil des Chlors der Salzsäure durch den Sauerstoff der Salpetersäure abgespalten. Die Darstellung von Chlor mittelst Braunstein und Salpetersäure ist neuerdings von Lunge und Pret (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 100) sehr eingehend studirt worden, wobei sich ergeben hat, dafs die eine nothwendige Voraussetzung des Verfahrens bildende verlustfreie Regenerirung der Salpetersäure nicht zutrifft. Es kann somit nicht zweifelhaft sein, dafs die Schlösing'sche Arbeitsweise nur unter besonderen Verhältnissen durchgeführt werden kann. — [2]) Der Vorschlag, die an den Elektroden sich abscheidenden Gase zur Salzsäuregewinnung zu verwerthen (D. R.-P. 67 754 v. 26. Aug. 1892), ist nicht ernsthaft zu nehmen. — [3]) S. Jahrb. II. Jahrg. (1892), S. 504. — [4]) D. R.-P. 65 670 v. 5. Febr. 1892. — [5]) D. R.-P. 69 780 v. 5. Febr. 1892.

In Bezug auf die Fabrikation des in den Druckereien wegen seiner grofsen Löslichkeit geschätzten Natriumchlorats theilt Schön mit, dafs man dieses Salz durch Umsetzen einer rohen Calciumchloratlösung[1]) mit Natriumcarbonat (Sulfat) herstellt. Aus der vom Calciumcarbonat abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Eindampfen zunächst das leicht zu entfernende Chlornatrium und schliefslich das Chlorat aus[2]).

IV. Kaliindustrie.

Wenngleich man sich von dem Umfange der neuerdings im Braunschweigischen erschlossenen Kalisalzlager vorläufig noch kein genaueres Bild machen kann, so steht doch fest, dafs es sich um bedeutende Vorkommen handelt, deren Ausbeutung nicht lange auf sich warten lassen wird[3]).

In Bezug auf Neuerungen in der Verarbeitung der Rohsalze ist nur ein Vorschlag Dupré's[4]) zur Gewinnung von reinem Kaliumsulfat aus Kainit zu erwähnen. Zu diesem Zwecke soll in der Weise vorgegangen werden, dafs in die Lösung des Kainits zunächst eine der Hälfte der vorhandenen Magnesiasalze entsprechende Menge von Ammoniak eingeleitet wird, wodurch der gröfsere Theil der Magnesia ausfällt; aus dem mit überschüssigem Ammoniak versetzten Filtrat scheidet sich dann der ganze Kaliumgehalt in Form von schwer löslichem Kaliumsulfat oder Kaliumnatriumsulfat aus, während die restirenden Magnesiasalze gelöst bleiben.

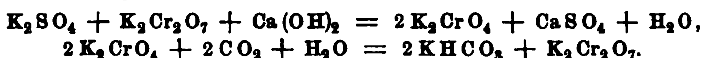
Wie leicht ersichtlich, ist die Frage nach der Brauchbarkeit dieses Verfahrens für den Grofsbetrieb eng mit der Frage nach der Art und Weise der Regenerirung des Ammoniaks verknüpft, und erscheint eine befriedigende Lösung der letzteren nicht unmöglich.

Was die Fabrikation anderer Kalisalze betrifft, so ist P. Römer eine Anzahl von Patenten zur Umwandlung von Kalium- resp. Kaliummagnesiumsulfat in Kaliumcarbonat mit Hülfe von Kaliumdichromat, Kalk und Kohlensäure ertheilt worden[5]).

---

1) Nach den Angaben von Bailey und Jones, sowie von Ed. Wagner (Chem.-Ztg. 1893, S. 653) ist die Rosafärbung der Calciumchloratflüssigkeit auf die Gegenwart von Mangan in Form von Permanganat zurückzuführen. — 2) Bull. de la soc. industr. de Mulhouse 1893, p. 93. — 3) Die Gesammtförderung an Kali- und Magnesiasalzen im Deutschen Reiche betrug im Jahre 1892 1 861 461 Tonnen im Werthe von ca. 18 Mill. Mark. — 4) D. R.-P. 68 572 v. 6. Juli 1892. — 5) D. R.-P. 66 533 v. 15. Jan. 1892; 67 320 v. 28. Mai 1892; Zusatz-P. zu 66 533; D. R.-P. 67 780 v. 18. Juni 1892; zweites Zusatz-P. zu 66 533.

Die betreffenden Verfahren stehen mit der Fabrikation des Kaliumdichromats im engen Zusammenhange und beruhen im Wesentlichen auf folgenden Reactionen:



$$K_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + Ca(OH)_2 = 2K_2CrO_4 + CaSO_4 + H_2O,$$
$$2K_2CrO_4 + 2CO_2 + H_2O = 2KHCO_3 + K_2Cr_2O_7.$$

Hierbei scheidet sich das schwer lösliche Dichromat aus, während die (chromathaltende) Lösung nach dem Concentriren und erneuten Behandeln mit Kohlensäure Kaliumbicarbonat liefert, welches durch Glühen in neutrales Salz übergeführt wird.

Anstatt mit Kalk kann die Lösung äquivalenter Mengen der Kalisalze auch mit den kalkhaltenden Rückständen der Chromatfabrikation, welche beim Aufschliefsen des Chromits resultiren, behandelt werden.

Für die Gewinnung der Pottasche im Allgemeinen sind die angezogenen Patente ohne Bedeutung, indem das Kaliumdichromat mit seltenen Ausnahmen immer durch Umsetzen von Natriumdichromat mit Chlorkalium hergestellt wird[1]) und die unumgänglichen Verluste an Chromat den Gestehungspreis der Pottasche erhöhen.

Analyse. Zur Bestimmung des Kaliums in der Pottasche, Schlempekohle etc. ist neuerdings eine Methode vorgeschlagen worden, welche auf der geringeren Löslichkeit des Kalium-Bitartrats gegenüber dem Natrium-Bitartrat in 25procentigem Alkohol beruht und an Genauigkeit der Platinchloridmethode nicht nachstehen soll[2]).

Anhang zu den Kalisalzen.

Ein ziffermäfsiger Nachweis über die Förderung der preufsischen Schächte an Kalisalzen in den einzelnen Jahrgängen, sowie über die Ein- und Ausfuhr an Stafsfurter Erzeugnissen in den Perioden von 1860 bis 1890 findet sich in der Schrift von H. Wichelhaus, Wirthschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit, Braunschweig 1893 (S. 3), in welcher aufserdem der Umfang der übrigen chemischen Zweige der chemischen Industrie in Preufsen und zum Theil im Auslande an Hand statistischen Materials nachgewiesen ist.

---

[1]) Die in Dingl. polyt. Journ. 288, 93, 111, 161 beschriebene Fabrikationsweise der Alkalidichromate ist in ihren Grundzügen bereits in diesem Jahrbuch, I. Jahrg., S. 326 skizzirt. In Bezug auf die vom Referenten studirte Elektrolyse des neutralen Natriumchromats ist noch zu berichten, dafs, sobald freie Chromsäure an der Anode auftritt, die Spannung im Bade sehr erheblich steigt. — Ueber die in Amerika gebräuchliche Arbeitsweise siehe Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 101. — [2]) Chem.-Ztg. 1893, S. 686. Bezüglich der Lindo-Gladding'schen Methode s. ibid. S. 102, 244.

V. Thonerdepräparate.

In Folge des gesteigerten Bedarfs der Aluminiumindustrie an reiner Thonerde hat die Fabrikation dieses Präparates eine gröfsere Bedeutung erlangt als früher, wo es nur zur Herstellung von Thonerdesulfat resp. Acetat Verwendung fand. Von den neueren, zur Gewinnung von Thonerde aus Bauxit dienenden Methoden hat sich insbesondere diejenige von K. T. Bayer bewährt[1]), welche darin besteht, dafs man den Bauxit mit Natronlauge unter Druck bei einer Temperatur von 160 bis 170° behandelt und die entstandene Aluminatlösung mit etwas krystallisirter Thonerde versetzt, worauf sich das Thonerdehydrat ohne Weiteres fast vollständig ausscheidet, während die Lauge wieder zum Aufschliefsen neuer Mengen Bauxit benutzt wird[2]). Die Ueberlegenheit dieses Verfahrens über die ältere Arbeitsweise — Behandeln der Aluminatlösung mit Kohlensäure — ist nicht nur dadurch bedingt, dafs an Stelle von Natriumcarbonat Natronhydrat erhalten wird, sondern insbesondere darin begründet, dafs es eine viel reinere Thonerde liefert, indem die stets vorhandenen Silicate und Phosphate in Lösung bleiben. Die auffallende Wirkung des krystallisirten Thonerdehydrats, welches durch Einleiten von Kohlensäure in kalte Aluminatlösung gewonnen wird, erklärt sich durch die von Ditte[3]) constatirte Thatsache, dafs das Thonerdenatron schon durch Wasser zerlegt wird. Das Einbringen der durch andere Substanzen nicht ersetzbaren Krystalle in die Flüssigkeit hat eine Störung des Gleichgewichtszustandes zur Folge und wird die Abscheidung der Thonerde durch blofses Umrühren der Flüssigkeit beschleunigt.

Zweifellos ist das Aufschliefsen des Bauxits mit Natronlauge auch dem in einigen Fabriken gebräuchlichen Schmelzen dieses Materials mit Natriumsulfat unter Zusatz von Eisenoxyd vorzuziehen, weil geringere Mengen von Rückständen entstehen. Schliefslich mag noch erwähnt werden, dafs nach einer Angabe von Morris[4]) Thonerde in Form durchsichtiger oder durchscheinender Krystalle erhalten werden kann, wenn man aus einem Gemenge von ge-

---

[1]) D. R.-P. 43 977 v. 17. Juli 1887; 65 604 v. 31. Jan. 1892. Die allgemein gebräuchliche Fabrikationsweise des Thonerdesulfats, welche in dem Calciniren des Bauxits mit Soda, Auslaugen der Masse, Zersetzen der Aluminatlösung mit Kohlensäure und Behandeln des ausgefällten Thonerdehydrats mit Schwefelsäure besteht, ist eingehend von Conr. W. Jurisch (Die Chemische Industrie 1894, S. 89) beschrieben worden; s. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 153. — [2]) Wie oft sich die Lauge, in welcher sich die Silicate und Phosphate allmählich anreichern, wieder zu dem gleichen Zwecke verwenden läfst, geht aus der Patentschrift nicht hervor. — [3]) Compt. rend. 116, 508. — [4]) D. R.-P. 69 030 v. 8. Sept. 1892.

wöhnlicher Thonerde und Holzkohle bestehende Kugeln oder Würfel im Kohlensäurestrom so lange glüht, bis der Kohlenstoff unter Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd verbrannt ist.

VI. Düngerfabrikation.

Phosphorsäuredünger. Die Einfuhr an den calciumphosphatreichen, nur wenige Procente Eisenoxyd und Thonerde haltenden Floridaphosphoriten ist auch im verflossenen Jahre gestiegen und hat Hand in Hand damit namentlich der Import französischer Phosphorite eine starke Einbuſse gegenüber den Vorjahren erlitten. Bezüglich der Art des Aufschlieſsens sind Neuerungen nicht bekannt geworden; dagegen ist man ziemlich allgemein dazu übergegangen, die Superphosphate mit einem geringeren Wassergehalte als bisher in den Handel zu bringen, und übersteigt heute der durchschnittliche Gehalt nur selten 10 Proc. Diese Grenze läſst sich leicht mit Hülfe der von C. Zimmermann construirten mechanischen Darre, bei welcher sich das Superphosphat automatisch den einer Koksfeuerung entströmenden heiſsen Gasen entgegen bewegt, erreichen, und hat sich diese Vorrichtung bereits in mehreren Fabriken eingeführt.

Verfahren, welche eine Anreicherung des Calciumphosphats resp. eine Entfernung von Thonerde und Eisenoxyd aus den Rohphosphoriten bezwecken, sind auch im abgelaufenen Jahre mehrfach empfohlen worden[1]; doch ist so lange an eine Einführung derselben nicht zu denken, als hochprocentige Rohstoffe in ausreichender Menge vorhanden sind.

Mehr Beachtung verdient der Vorschlag Kraut's[2], das bei der Herstellung von Phosphorsäure aus Lahnphosphoriten hinterbleibende Thonerdephosphat in der Art zu verwerthen, daſs man es mit Magnesia unter Zusatz von Wasser zu Ziegeln formt, trocknet und brennt. Die in der gepulverten Masse enthaltene Phosphorsäure soll in ihrem Düngewerthe derjenigen der Thomasschlacken gleichstehen. Wenn das so hergestellte Präparat sich einzuführen vermag, so würde sich der leicht aus den Endlaugen der Staſsfurter Chlorkaliumfabrikation erhältlichen Magnesia ein neues Absatzgebiet erschlieſsen.

Analyse. Vorschriften zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumphosphat, insbesondere nach der Molybdänmethode,

---

[1] D. R.-P. 71324 v. 12. April 1893; Franz. P. 224720 v. 4. Oct. 1892. — [2] D. R. P. 71587 v. 12. April 1893; s. Smetham, Mon. scient. p. 453.

welche sich jedoch nicht im Auszuge wiedergeben lassen, sind von Neubauer[1], Villers und Borg[2], v. Lorenz[3], Märcker[4]) mitgetheilt worden.

Kalidünger. Neben den Kalirohsalzen und dem Chlorkalium resp. Kaliumsulfat ist neuerdings das Kaliumphosphat wiederholt für Düngezwecke empfohlen worden. Zur Gewinnung dieses Salzes verfahren H. und E. Albert[5]) in der Weise, dafs sie Kaliumsulfat in 10procentiger Phosphorsäure lösen und unter Umrühren gepulvertes Kreidephosphat, wie es unter dem Namen craye crise in Belgien und Nordfrankreich massenhaft vorkommt[6]), zugeben. Hierbei entsteht (phosphathaltender) Gyps und Kaliumphosphat, welch letzteres aus dem Filtrat durch Abdampfen erhalten werden kann. Eine andere Methode hat das Salzbergwerk Neustafsfurt[7]) ausgearbeitet und besteht dieselbe darin, dafs man das aus Chlorkalium, Kaliumcarbonat etc. mittelst Phosphorsäure hergestellte unlösliche Kaliummetaphosphat unter Zusatz von wenig Pottasche schmilzt und dann die Masse rasch zum Erstarren bringt. Hierdurch bildet sich ein Gemenge von wasserlöslichem Kaliummeta- und -pyrophosphat, welches durch darauf folgendes Kochen seiner concentrirten wässerigen Lösung in Orthophosphat übergeht. Welches von beiden Verfahren den Vorzug verdient, läfst sich nicht allgemein entscheiden, da hierbei die localen Verhältnisse eine grofse Rolle spielen.

Stickstoffdünger.

a) Nitratstickstoff. Die im nördlichen Chili gebräuchliche Art der Gewinnung des Natriumnitrats ist vor Kurzem von T. Buchanan[8]) ausführlich geschildert worden, welcher auch Mittheilungen über die Verarbeitung der das Jod hauptsächlich in Form von Jodat enthaltenden Mutterlaugen gemacht hat. Die Abscheidung dieses Elementes aus der Lauge erfolgt mit Hülfe eines Gemenges von Natriumsulfit und -bisulfit nach der Gleichung:



$$2\,NaJO_3 + 3\,Na_2SO_3 + 2\,NaHSO_3 = 5\,Na_2SO_4 + J_2 + H_2O.$$

Das ausgefällte Jod wird durch Abpressen möglichst getrocknet und dann sublimirt, wobei das Erhitzen in eisernen Retorten, die Condensation in Steingutgefäfsen bewerkstelligt wird.

In Bezug auf die Werthbestimmung des Chilisalpeters ist zu

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, S. 251. — [2]) Compt. rend. 116, 989. — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1893, 32, 64. — [4]) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 42, 402. — [5]) D. R.-P. 69491 v. 6. Febr. 1892; s. auch Th. Meyer, Chem.-Ztg. 1893, S. 1267. — [6]) Ein calciumcarbonatreiches Phosphorit. — [7]) D. R. P. 66976 v. 29. Dec. 1891. — [8]) Journ. of the Soc. of. Chem. Ind. 1893, p. 128.

berichten, dafs der Verband landwirthschaftlicher Versuchsstationen auf Vorschlag Märckers [1]) die Differenzmethode verworfen hat, für deren Brauchbarkeit sich jedoch Gilbert [2]) und R. Jones [3]) aussprechen.

b) Ammoniakstickstoff. Die in der Fabrikation des Ammoniaks gemachten Fortschritte beschränken sich im Wesentlichen auf Verbesserungen der Destillationsvorrichtungen resp. auf Neuerungen an Zerlegungscolonnen und sind hier namentlich die Constructionen von Mallet und Pagniez [4]), von Feldmann [5]), von Seiffert [6]) und von Eckelt [7]) zu nennen, über deren Brauchbarkeit jedoch bislang keine Erfahrungen vorliegen [8]).

c) Organischer Stickstoff. Die Frage, ob Mischungen von Superphosphaten mit Leim, Blut, Knochen-, Fleisch- oder Hornmehl Gemengen von Superphosphaten mit schwefelsaurem Ammoniak von demselben Stickstoffgehalt als gleichwerthig zu erachten sind, ist neuerdings von mehreren Seiten discutirt worden. Wiewohl eine principielle Entscheidung hierüber nicht wohl angängig erscheint, indem die Wirksamkeit eines Düngemittels von verschiedenen Factoren abhängt, wird man doch der Ansicht Ullmann's [9]), dafs Mischungen der erstgenannten Art unter Umständen grofse Vortheile bieten, beistimmen müssen, und werden zweifellos die eingangs aufgeführten Materialien auch in der Folge ihren Platz neben den Ammoniak- und Nitratsuperphosphaten behaupten.

VII. Chemie des Glases, des Cements und der Materialien der Keramischen Industrie.

Glas.

Eine vergleichende Berechnung des Brennstoffaufwandes eines Nehse'schen Glasschmelzofens mit an den Schmelzraum angebauten Generatoren [10]) und eines Siemens'schen Ofens, dessen Generatoren sich aufserhalb des Hüttenraumes befinden, hat Stimpfl [11]) aufgestellt, und insbesondere darauf hingewiesen, dafs beim Siemensofen die

[1]) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 42, 129; s. auch dies. Jahrb. I. Jahrg., S. 636. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 495. — [3]) Ibid. S. 696. — [4]) D. R.-P. 66 288 v. 21. April 1891. — [5]) D. R.-P. 71 909 v. 2. Oct. 1891. — [6]) D. R.-P. 71 414 vom 3. Febr. 1893. — [7]) D. R.-P. 69 825 v. 26. August 1892. — [8]) Ueber die Verwendung des Ammoniaks zum Motorenbetrieb siehe Dingl. polyt. Journ. 287, 217. — [9]) Die Chemische Industrie 1894, S. 53. — [10]) Ferd. Fischer's Handb. d. chem. Techn. 14. Aufl., S. 753. — [11]) Dingl. polyt. Journ. 289, 68, 86.

Theerdämpfe bei Gelegenheit ihres Durchganges durch die heifsen Wärmespeicher eine Umwandlung in permanente Gase erleiden, was eine Veränderung des Heizwerthes des ursprünglichen Generatorgases zur Folge hat.

Von neueren Ofenconstructionen verdient diejenige von Henning und Wrede[1]) Erwähnung, welche durch eine eigenartige Ueberbrückung des Schmelzraumes gekennzeichnet ist.

In Bezug auf neue Glasmischungen ist zu berichten, dafs einzelne Fabriken dazu übergegangen sind, für Flaschenglas an Stelle von Kalkstein magnesiareiche Mergel zu verwenden, sowie dafs bei der Herstellung blei- und kalkhaltender Gläser die Mennige resp. das Gemisch von Mennigen mit Kalkspath vortheilhaft durch das Calciumplumbat ersetzt werden kann, indem dieses Präparat ein geringeres Schäumen der Masse bewirkt[2]). Weiterhin ist vorgeschlagen worden, in die geschmolzene Glasmasse zum Zweck der Läuterung einen langsamen Strom von Sauerstoffgas zu leiten, ohne dafs jedoch nähere Angaben über damit erzielte Resultate gemacht worden sind[3]).

In Bezug auf gefärbte Gläser ist zu bemerken, dafs zur Herstellung rother Gläser sich das Selen geeignet erwiesen hat und neuerdings zu diesem Zwecke Verwendung findet.

Was die physikalischen Eigenschaften der Gläser anbelangt, so hat Winkelmann[4]) eingehende Untersuchungen über die specifischen Wärmen verschieden zusammengesetzter Gläser ausgeführt, während Zsigmondi[5]) die Wärmedurchlässigkeit gefärbter Gläser studirt hat. Hierbei hat sich ergeben, dafs die Glassubstanz bei einem bestimmten Gehalt an Eisenoxydul fast ganz undurchlässig für dunkle Wärmestrahlen ist, so dafs ein derartiges Glas zur Herstellung von Wärmeschirmglas (Schutzbrillen, Fensterglas und Dachziegel) besonders geeignet erscheint. Ein Gehalt des Glases an Thonerde, Bleioxyd, Baryt und Borsäure, sowie das Fehlen oder ein Ueberschufs von Alkali ist ohne Einflufs auf die Wärmeabsorption; dagegen hebt ein Gehalt an Chromoxyd die Durchlässigkeit des Glases für Wärmestrahlen fast ganz auf.

In Bezug auf das chemische Verhalten des Glases liegen neue Mittheilungen von Kohlrausch und von Förster vor. Der erstgenannte Forscher[6]) hat insbesondere die Einwirkung von kaltem Wasser auf verschiedenartige Gläser untersucht, während Förster[7]) die Einwirkung von Säuren auf Kalkalkaligläser studirt

---

[1]) D. R.-P. 67 505 v. 22. Oct. 1891 — [2]) Sprechsaal 1893, S. 954. Sätze für Prefsglas s. ibid. S. 393. — [3]) Ein umfassender Bericht über die amerikanische Glasindustrie von O. N. Witt findet sich in Chemische Industrie 1894, S. 106 und wird hierdurch auf denselben verwiesen. — [4]) Ann. d. Phys. u. Chem., N. F. 49, 401. — [5]) Dingl. polyt. Journ. 287, 17, 68, 108; 289, 237. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2898. — [7]) Ibid. S. 2915.

und gefunden hat, dafs verdünnte Säuren nicht merklich lösend wirken und dafs insbesondere heifse Schwefelsäure derartige Gläser wesentlich schwächer angreift, als siedendes Wasser. Weiterhin ist festgestellt worden, dafs trockene Kohlensäure gänzlich indifferent gegen Glassubstanz ist; der bei Gegenwart von atmosphärischer Feuchtigkeit vor sich gehende Verwitterungsprocefs verläuft in der Weise, dafs der Wasserdampf zunächst Alkali in Freiheit setzt, welches sich dann mit der Kohlensäure verbindet.

Wasserglas. Die Fabrikation, sowie die vielseitige technische Verwendung des Wasserglases ist von L. Bernard in einer selbständigen Schrift: Das Wasserglas, seine Darstellung und Anwendung, Frankfurt a. M. 1893, ausführlich besprochen worden, während über die Herstellung einzelner Metallsilicate, wie sie durch Fällen der Lösung der betreffenden Salze mit Wasserglas erhalten werden, H. Bornträger [1]) berichtet. Die auf dem zuletzt genannten Wege erhaltenen Präparate sollen beim Gebrauch als Porcellanfarben vor den mit Quarz zusammengeschmolzenen Oxyden den Vorzug gröfserer Leichtflüssigkeit besitzen.

Cement.

Die Ansichten, welche Le Chatelier über die Constitution der beim Sintern und Erhärten des Cementes entstehenden Verbindungen geäufsert hat [2]), sind von mehreren Seiten als nicht vollständig den thatsächlichen Verhältnissen Rechnung tragend bezeichnet worden. Insbesondere hat Erdmenger [3]) darauf hingewiesen, dafs bei den gewöhnlichen Portlandcementen das Verhältnifs



$$CaO : (SiO_2 + Al_2O_3)$$

nicht, wie es die Formel von Le Chatelier verlangt, mindestens gleich 3 ist, sondern in der Regel der Zahl 2,5 nahe kommt. Weiterhin hat dieser Forscher gezeigt, dafs, sobald die Umsetzung des Cementes mit Wasser überhaupt eingeleitet ist, die Festigkeit der erhärteten Masse selbst dann nicht sinkt, wenn ihr der gröfste Theil des Wassers durch Erhitzen entzogen wird. Noch entschiedener hat sich Kosmann [4]) gegen die von Le Chatelier vertretene Auffassung ausgesprochen [5]); doch ist er, wie Erdmenger, geneigt, in Uebereinstimmung mit Le Chatelier, den Er-

[1]) Nach Chem.-Ztg. Repert. 1893, S. 223. — [2]) Dies. Jahrb., II. Jahrg., S. 358. — [3]) Chem.-Ztg. 1893, S. 982. — [4]) Thonindustrie-Zeitung 1893, S. 1140. — [5]) Auch die vom Referenten beobachtete Thatsache, dafs Zuckerlösung aus mit Wasser angerührtem resp. im Abbinden begriffenen Cement nicht mehr Kalk aufnimmt, als aus „trockenem", steht mit der von Le Chatelier aufgestellten Gleichung im Widerspruch.

härtungsvorgang im Wesentlichen als eine Art Krystallisationsproceſs anzusehen.

In Bezug auf den gegenwärtigen Stand der für den Praktiker überaus wichtigen „Magnesiafrage“ ist zu berichten, daſs heute ein Gehalt bis zu 5 Proc. Magnesia im gebrannten Cement allgemein als durchaus unschädlich angesehen wird.

Die nachtheilige Wirkung beträchtlicherer Mengen von Magnesia erklärt sich nach den Angaben Erdmenger's dadurch [1], daſs dieses Erdalkali, welches im fertigen Cement nicht in gebundener, sondern in freier (todtgebrannter) Form enthalten ist, bei dem unter gewöhnlichen Umständen sehr allmählich erfolgenden Uebergange in den Hydratzustand aufquillt, wodurch dann der bereits erhärtete Mörtel gelockert resp. zerstört wird. Daſs dem sogenannten Treiben des Cementes auch noch andere Ursachen, wie z. B. ein Gehalt an freiem Kalk oder an bestimmten Kalksilicaten, zu Grunde liegen können, ist nicht zweifelhaft; in jedem Falle ist jedoch die zuerst von Michaelis [2]) und weiterhin von Erdmenger [3]) vorgeschlagene Prüfung des Cementes im mit Wasserdampf gesättigten Raume bei höherer Temperatur geeignet, binnen wenigen Stunden Aufschluſs über die Volumenbeständigkeit der daraus hergestellten Probekörper zu geben [4]).

Was die im vorigen Jahrgange (S. 359) erwähnte Behandlung von Cementflächen mit Magnesiafluat betrifft, so scheint das Fluatiren, wie aus Versuchen Bauschinger's [5]) hervorgeht, in der That den gehegten Erwartungen zu entsprechen, indem Cementstufen hierdurch nicht nur wasserdicht, sondern auch widerstandsfähiger gegen mechanische Abnutzung werden [6]).

In Bezug auf die technische Seite der Cementfabrikation (neue Ofenconstructionen, Mahlvorrichtungen etc.) wird auf einen, die Fortschritte der Cementindustrie behandelnden Aufsatz Erdmenger's [7]), in Bezug auf die Untersuchung etc. des Portlandcementes auf eine diesbezügliche Arbeit von R. und W. Fresenius [8]) verwiesen.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1893, S. 982. — [2]) Chem.-Ztg. 1893, S. 1039. — [3]) Ibid. S. 983. — [4]) Ob die Prüfung im heiſsen Wasser resp. Wasserdampf von 100° (Kochprobe) oder bei höherem Druck und Temperatur (Hochdruckdampfprobe) einen zuverlässigeren Schluſs auf die Volumenbeständigkeit der hydraulischen Bindemittel zuläſst, muſs vorläufig dahingestellt bleiben. Nach der Ansicht von Michaelis ist jedoch die Kochprobe unbedingt der Hochdruckdampfprobe vorzuziehen, da bei höherem Druck und Temperatur Aetzkalk mit allen Formen der freien Kieselsäure, insbesondere auch mit Quarz erhärtet. — [5]) Thonindustrie-Zeitung 1893, S. 1122. — [6]) Ibid. S. 982. Ueber die härtende Wirkung des Fluatirens auf Sandsteine s. ibid. S. 217. — [7]) Wasserdichter Cement soll auch durch einen Zusatz von 10 proc. essig- oder palmitinsaurer Thonerde zum Cementpulver erhalten werden, während die Feuerbeständigkeit durch einen Zusatz von Chromoxyd-Magnesia erhöht werden soll. D. R.-P. 66 524 v. 6. März 1892. — [8]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 32, 433.

Schliefslich ist noch zu berichten, dafs die im Brohlthal, in der Umgebung von Burgbrohl, vorkommenden Trasse und Bimssteine, deren Werth als natürcher Cement in einer bestimmten Beziehung zum Glühverlust zu stehen scheint, neuerdings von A. Goldberg[1]) untersucht worden sind, wobei auch die beim Zusammenbringen der Trasse mit verdünnter Salz- und Schwefelsäure eintretende Erwärmung vergleichend bestimmt worden ist.

Materialien der keramischen Industrie.

Die chemische und mechanische Untersuchung der Thone und die Deutung der erhaltenen Resultate ist von H. Seger eingehend besprochen worden[2]). Derselbe macht darauf aufmerksam, dafs eine vollständige Trennung der feinkörnigen unverwitterten Mineraltrümmer von der Thonsubstanz nicht durch Schlämmen erzielt werden kann und dafs es deshalb für die genaue Bestimmung des in dem geschlämmten Thon noch befindlichen Restes an Quarz oder Feldspath nothwendig ist, die Thonsubstanz mit Schwefelsäure zu zersetzen. Bei Einhaltung bestimmter Bedingungen werden die genannten Mineralien nicht angegriffen; doch läfst sich auch auf Grund der rationellen Analyse allein kein sicherer Schlufs auf den Grad der Feuerbeständigkeit der Thone ziehen, indem diese keineswegs homogene Massen darstellen und aufserdem die Korngröfse etc. der einzelnen Bestandtheile von Einflufs ist. Es mufs somit nach wie vor die Feuerfestigkeit der Thonproben in jedem besonderen Falle durch einen Brennversuch ermittelt werden.

Was die Zusammensetzung von Thonen bestimmter Fundstätten betrifft, so liegen diesbezügliche Mittheilungen über böhmische Thone[3]), über solche aus dem Eifelgebiet[4]) und aus Indiania[5]) vor, und sind letztere wegen ihres hohen Thonerdegehalts bemerkenswerth.

In Bezug auf die Zusammensetzung von Glasuren für Steingut resp. Steinzugwaaren sind Angaben von H. Hecht[6]), H. Stockmeyer[7]) u. A. gemacht worden.

Die keramischen Producte Nordamerikas und der übrigen auf der Columbischen Ausstellung vertretenen Länder sind von Otto N. Witt besonders eingehend studirt worden und findet sich ein diesbezüglicher Bericht in Chemische Industrie 1894, S. 119 u. 155.

Kunststeine. Vorschläge zur Herstellung von Steinen aus anderen Materialien als aus Thon liegen in grofser Anzahl vor.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1893, S. 369. — [2]) Thonindustrie-Zeitung 1893, S. 261. — [3]) Sprechsaal 1892, S. 193; 1893, S. 239. — [4]) Thonindustrie-Zeitung 1892, S. 185. — [5]) Ibid. 1893, S. 788. — [6]) Ibid. 1893, S. 1029; Chem.-Ztg. 1893, S. 728. — [7]) Sprechsaal 1893, S. 908, 932.

Abgesehen von der auf mehreren Eisenhütten üblichen Verarbeitung der granulirten Hochofenschlacke zu Ziegeln etc. mit Hülfe von Kalk [1]) werden neuerdings vielfach Magnesiaziegel aus gebranntem Magnesit unter Zusatz von Magnesiahydrat und Chlormagnesium hergestellt, welche den strengsten Anforderungen an Feuerbeständigkeit entsprechen und namentlich als basisches Ofenfutter Verwendung finden [2]).

[1]) Der aus feinst gemahlener Hochofenschlacke und Kalk erzeugte Schlackencement kann in mancher Hinsicht mit dem Portlandcemente erfolgreich concurriren, und zeigen aus einzelnen Fabrikaten hergestellte Probekörper sehr günstige Zug- und Druckfestigkeitsverhältnisse. — [2]) Thonindustrie-Zeitung 1883, S. 143. Inwieweit sich die aus gebranntem Magnesit unter Zusatz von Chlorcalcium und Salzsäure (D. R.-P. 65 407 v. 25. Oct. 1891) oder Natriumwolframat (Amerik. Patent 505 082 v. 19. Sept. 1893) oder Aetzbaryt, Bleizucker und Aetznatron (D. R.-P. 70 796 v. 28. Oct. 1892) hergestellten Steine oder Platten für bestimmte Zwecke eignen, läfst sich nur auf Grund längerer Erfahrung entscheiden. Dasselbe gilt auch von den aus Kieselguhr, Stärkemehl und Alkalilauge erhältlichen Massen (D. R.-P. 71 179 v. 4. Juni 1892 u. 71 499 v. 19. Oct. 1892), während sich die aus zerkleinertem Chromeisenstein, Thon, Kalk oder Magnesit unter Zusatz von Gyps und Thonerde- resp. Magnesiasulfat als Bindemittel erzeugten Chromitsteine (D. R.-P. 71 067 v. 8. Dec. 1892) bereits als feuerbeständig erwiesen haben.

Explosivstoffe.

Von

C. Häufsermann.

Unter den im Laufe des Berichtjahres erschienenen Werken über Explosivstoffe ist in erster Linie die von E. Desortiaux bearbeitete französische Uebersetzung von P. Cundill's Dictionary of Explosives[1]) zu nennen, welche dem englischen Original gegenüber den Vorzug gröfserer Uebersichtlichkeit besitzt und über nicht weniger als 1061 Präparate resp. Stichworte Auskunft ertheilt. Wenngleich die Bearbeitung der einzelnen Artikel keineswegs immer erschöpfend ist und insbesondere das Urtheil über die Bedeutung der betreffenden Präparate für die Technik in jedem Falle dem Leser überlassen wird, so mufs doch das Handwörterbuch in seiner jetzigen Form als eine willkommene Bereicherung der Literatur über Sprengstoffe bezeichet werden.

Neben diesem Werke macht J. Daniel, Les Explosives industriels, le Grison et les Poussières de Houille envisagés spécialement au point de vue de leurs rapports réciproques dans l'industrie minerale[2]) Anspruch auf Beachtung seitens der sich für Sprengstoffe im Allgemeinen und ihre Verwendung beim Kohlenbergbau im Besonderen interessirenden Kreise, und ganz ausschliefslich an die letzteren wendet sich A. Macquet, Explosives des Sureté, Grisoutite, Wetterdynamites, Explosives à base d'Ammnoniaque[3]).

Als in der Anordnung des Stoffes und zum Theil auch in der Art der Bearbeitung der einzelnen Capitel weniger geglückte Schriften sind Gody, Traité théorique et practique des Matières

---

[1]) J. P. Cundill, Dictionnaire des Explosives. Edition française ramaniée et mise à jour... par E. Desortiaux. Gauthier-Villars et fils, Paris 1893. — [2]) Bernard & Cie., Paris 1893. — [3]) Avec un compte-rendu de la Commission Autrichienne de Grisou et des expériences de Lohmann à Neunkirchen. Paris, Baudry & Co., 1893.

Explosives[1]), sowie Coralys, Les Explosives[2]) anzuführen, und weiterhin ist noch eine von dem Referenten zusammengestellte „Uebersicht über die bis zum 29. Juni 1893 ausgegebenen Deutschen Patentschriften in Classe 78“ (Sprengstoffe und Zündwaaren[3]) zu erwähnen.

Was schliefslich den Inhalt des im Laufe des Jahres 1893 veröffentlichten 6. Bandes des Mémorial des Poudres et Salpêtres[4]) anbelangt, so besteht derselbe aus einer Abhandlung Liouville's, „Ueber einige Formeln der Ballistik“ und „Ueber die elastischen Schwingungen der Läufe“, sowie aus einer Note von Messier, „Ueber ein Verfahren zur Entwässerung der Schiefswolle“, wozu noch der Abdruck eines Theiles der Desortiaux'schen Uebersetzung von Cundill's Dictionnaire und eine Anzahl von administrativen Documenten kommen.

Die Production an Explosivstoffen (Geschofstreibmittel, Sprengstoffe im engeren Sinne und Initialzündungen) hat im Deutschen Reiche im abgelaufenen Jahre ungefähr die gleiche Höhe wie im Vorjahre erreicht. Unter den zur sprengtechnischen Verwendung neu vorgeschlagenen Präparaten haben die Stickstoffwasserstoffsäure und der Pictet'sche Fulgurit allgemeineres Aufsehen erregt, während die übrigen auf diesem Gebiete bekannt gewordenen Neuerungen nur das Interesse des Fachmanns wachzurufen vermochten[5]).

Was die Stickstoffwasserstoffsäure[6]) betrifft, so erscheint dieselbe im Hinblick auf die mit ihrer Handhabung verbundene Gefahr von vornherein nicht geeignet, die Concurrenz mit den gebräuchlichen Sprengstoffen aufzunehmen, und hat auch in der That bislang nichts über ihre Benutzung verlautet. In Bezug auf den Fulgurit liegen zur Zeit noch keine präcisen Angaben vor; nach einer Notiz in der Chemiker-Zeitung[7]) besteht derselbe aus einem Gemisch von verflüssigtem Stickoxydul mit verbrennlichen Flüssigkeiten, wie Alkohol oder Aether, welches in schmiedeeisernen Röhren eingeschlossen ist

---

[1]) Namur, Wesmael-Charlier, 1893. Von dem Gody'schen Werke sind nur diejenigen Abschnitte, welche sich auf das Knallquecksilber (III. Partie, Sect. II, Chap. I), auf das Nitroglycerin (IV. Partie, Sect. I, Chap. IV) und auf die Pyrotechnik (VII. Partie) beziehen, von einigem Interesse. Der letztgenannte Abschnitt ist der Besprechung der in der Kriegsfeuerwerkerei gebräuchlichen Pulversätze gewidmet und enthält aufserdem eine Anzahl von Recepten für die Herstellung bengalischer Flammen. — [2]) Paris-Limoges, Ch. Lavauzille, 1893. Die auf die einzelnen Sprengstoffe bezüglichen Angaben sind weder erschöpfend noch zuverlässig. Auch die Notizen über die Erfindung des rauchlosen Pulvers durch Vieille und des Melinits durch Turpin sind oberflächlicher Natur. — [3]) Stuttgart, J. B. Metzler, 1894. — [4]) Publié par les soins du Service des Poudres et Salpêtres avec l'approbation du Ministère de la Guerre. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1893. — [5]) In die Berichterstattung sind, wie bisher, diejenigen Deutschen Sprengstoffpatente einbezogen, welche in dem laufenden Jahrgange der „Auszüge aus den Patentschriften“ zum Abdruck gelangt sind. — [6]) D. R.-P. 66806 v. 8. Oct. 1891; 66813 v. 26. März 1892. — [7]) 1894, S. 179.

und durch einen elektrischen Strom zur Entzündung gebracht wird. Unter der Voraussetzung, dafs der Fulgurit in der That eine Mischung der genannten Materialien darstellt, bietet er dem Panklastit Turpin's gegenüber, an welchen er erinnert, den Vorzug des inoffensiven Verhaltens gegen Metalle etc.; dagegen verlangt er eine verhältnifsmäfsig theure Patronirung, indem das flüssige Stickoxydul bei gewöhnlicher Temperatur eine Dampfspannung von ca. 40 Atm. zeigt, welche sich indessen bei Gegenwart eines Lösungsmittels wesentlich niedriger stellt. Dafs der Fulgurit eine sehr kräftige Sprengwirkung zu äufsern vermag und insbesondere als Geschofstreibmittel Beachtung verdient, kann nicht zweifelhaft sein; die Lösung der Frage, inwieweit er die von dem Erfinder gehegten Erwartungen erfüllen wird, mufs jedoch der Zukunft überlassen bleiben [1]).

Die auf die übrigen Explosivstoffe bezüglichen Publicationen sind nachstehend gruppenweise geordnet [2]).

Nitrocellulose. Die Bestrebungen, die Baumwollcellulose durch andere Cellulosearten, insbesondere durch Sulfitcellulose, zu ersetzen, sind bislang nicht von durchschlagendem Erfolg begleitet gewesen, und soll der Grund hierfür hauptsächlich in einem Gehalt des fertigen Productes an rauchbildenden Bestandtheilen zu suchen sein. Ob die neuerdings zur Reinigung der rohen Cellulose resp. zur Herstellung von amorpher Cellulose in Vorschlag gebrachten Verfahren, von welchen das eine in einer Behandlung des Rohmaterials mit Natronlauge unter Druck [3]), das andere in einer Digestion mit 10 procentiger Permanganatlösung [4]) besteht, den beabsichtigten Zweck in vollem Mafse erreichen lassen, läfst sich vorläufig nicht beurtheilen, indem hierüber nur Versuche in gröfserem Mafsstabe entscheiden können.

In Bezug auf den eigentlichen Nitrirungsprocefs sind Neuerungen nicht bekannt geworden; dagegen ist auf einen zum Waschen

---

[1]) Falls sich der Fulgurit den bekannten Sicherheitssprengstoffen wesentlich überlegen erweist, so würde der höhere Preis seiner Einführung kaum im Wege stehen, indem beim Betrieb von Schlagwettergruben in erster Linie die Ungefährlichkeit den Ausschlag giebt. Die energische Wirkung des Fulgurits erklärt sich dadurch, dafs das Stickoxydul unter Wärmeentwickelung in seine Componenten zerfällt, und ist die Thatsache, dafs Kohlenstoff beim Verbrennen in Stickoxydulgas eine gröfsere Wärmemenge entwickelt, als im Sauerstoffgas, schon lange bekannt. — [2]) Als von allgemeinerem Interesse sind an dieser Stelle noch die Versuche von Biltz (Ber. d. d. chem. Ges. 1893, S. 1378) zu erwähnen, welche darthun, dafs einzelne Sprengstoffe, wie Nitroglycerin, Schiefswolle und Pikrinsäure als schlechte Leiter ihrer eigenen Explosionswelle anzusehen sind (s. auch V. Meyer, Ann. d. Chem. 264, 127). — [3]) D. R.-P. 69807 v. 23. Nov. 1892; Zusatz zu 60233 v. 14. Dec. 1890. — [4]) D. R.-P. 70067 v. 13. April 1892.

von kurzfaserigen Massen, wie Nitrocellulose, bestimmten Apparat, bei welchem das Waschgut auf dem Siebe einer rotirenden Trommel ausgebreitet wird, ein Patent [1]) ertheilt worden. Behufs Erzielung eines stabilen Präparates ist eine vollkommene Entsäuerung unumgänglich, und wendet man deshalb in der Regel zur Entfernung der letzten Spuren anhängender Säure eine sehr verdünnte Sodalösung an. Auf die Gefahr, welche eine Behandlung der Nitrocellulose mit ammoniakalischem Wasser in sich birgt, hat C. O. Weber aufmerksam gemacht und einen von ihm beobachteten Fall der Explosion derartig behandelter Schiefsbaumwolle mitgetheilt [2]).

Um das Trocknen der wasserhaltenden Schiefswolle zu umgehen und der gefährlichen Staubbildung beim Manipuliren mit dem trockenen Präparat vorzubeugen, hat Messier [3]) vorgeschlagen, die feuchte Masse wiederholt mit starkem Alkohol zu behandeln und so systematisch das Wasser durch Alkohol zu verdrängen. Wie aus der von ihm aufgestellten Rechnung hervorgeht, läfst sich mit einem Aufwand relativ geringer Mengen Alkohol eine fast vollkommene Entfernung des Wassers bewerkstelligen, und dürfte die von Messier angegebene Methode insbesondere da am Platze sein, wo das Entwässern nur die Vorbehandlung für das darauf folgende Gelatiniren darstellt.

Gelatinirungsverfahren. Der vor Kurzem bekannt gewordenen Entscheidung der englischen Gerichte [4]), nach welcher die Fabrikation von Cordit nach dem Abel-Dewar'schen Patent [5]) keine Verletzung des Nobel'schen Ballistitpatentes [6]) darstellt, kommt eine grofse praktische Bedeutung zunächst für die englische Explosivstoffindustrie zu. Das Urtheil ist damit begründet, dafs bereits zur Zeit der Ertheilung des Nobel'schen Patentes die in Aetheralkohol unlöslichen und die in Aetheralkohol löslichen Nitrirungsstufen der Cellulose scharf unterschieden worden seien, und dafs der Nobel'sche Patentanspruch nur die letztgenannte Nitrirungsstufe, die sog. Collodiumwolle, umfasse [7]). Inwieweit dieser Ausgang des Processes der Nobel'schen Explosives Company gegen die englische Regierung resp. gegen den Chef der englischen Staatspulverfabriken

---

[1]) D. R.-P. 67143 v. 8. April 1892. — [2]) Journ. of the Soc. of Chemical Industr. 1893, p. 117. — [3]) Mémorial des Poudres et Salpêtres 6, 176. — [4]) Chem.-Ztg. 1894, S. 255. — [5]) D. R.-P. 51189 v. 16. Juni 1889; 53294 v. 6. Aug. 1889. — [6]) D. R.-P. 51471 v. 3. Juli 1889; 56785 v. 2. Mai 1890. — [7]) Ueber die in Watham-Abbey übliche Art der Herstellung des Cordits giebt eine Mittheilung der Chemiker-Zeitung 1894, S. 288 Auskunft. Nach derselben werden 37 Thle. Schiefsbaumwolle und 58 Thle. Nitroglycerin von Hand gemischt, worauf die Masse mit 19,2 Thln. Aceton zusammengeknetet und mit 5 Thln. Vaseline versetzt wird. Der Procefs vollzieht sich ohne Wärmezufuhr und beansprucht etwa 4 Stunden, worauf die Masse durch Pressen in Strangform gebracht wird; s. auch Dingl. polyt. Journ. 292, 18.

der weiteren Verbreitung des einen oder des anderen der in Rede stehenden Geschofstreibmittels im Ausland Vorschub leistet, läfst sich zur Zeit nicht übersehen, indem hierdurch die Frage, ob der Cordit dem Ballistit gegenüber Vorzüge besitzt oder umgekehrt, nicht berührt wird.

Pikrinsäure. Ueber den praktischen Werth des der Chemischen Fabrik Griesheim patentirten Verfahrens [1]), Pikrinsäure durch einen Zusatz von 5 bis 10 Procent Trinitrotoluol in eine dichtere und leichter schmelzbare Form zu bringen, ist bislang nichts in die Oeffentlichkeit gedrungen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs auf die angegebene Weise der Schmelzpunkt der Pikrinsäure herabgesetzt werden kann, ohne dafs das neue Präparat (Deinit) erheblich an Sprengkraft einbüfst. Dagegen darf jedoch nicht übersehen werden, dafs Pikrinsäure für sich in geeigneten Gefäfsen mittelst Dampf von ca. 2 Atm. in völlig gefahrloser Weise geschmolzen werden kann, und dafs in dem Gemenge des Nitrokohlenwasserstoffs mit dem Nitrophenol die Eigenart des letzteren nicht aufgehoben ist. Es kann deshalb der neue Sprengstoff mit der Pikrinsäure nur dann in ernstliche Concurrenz treten, wenn seine geringere Wirkung durch billigeren Preis ausgeglichen wird, eine Voraussetzung, welche jedoch zur Zeit nicht zutrifft.

Kaliumnitrat- und -chloratmischungen. Granaten, welche mit einem ohne Rauchentwickelung explodirenden Sprengstoff geladen sind, haben bei allen sonstigen Vorzügen den unter Umständen schwer wiegenden Nachtheil, dafs sie die Aufschlagstelle von grofser Entfernung aus in der Regel nur schwer erkennen lassen. Um die Feuerwirkung sicherer beurtheilen zu können und aufserdem ein Mittel zur Hand zu haben, durch welches dem Gegner, wenigstens vorübergehend, die eigene Stellung maskirt wird, hat Brückner [2]) einen Rauchentwickler hergestellt. Derselbe besteht aus einem Gemenge von amorphem Phosphor, Schwefelantimon, Kohle und Stearinsäure mit Kaliumnitrat, welchem Wasserglas als Bindemittel zugesetzt ist. Die Masse wird event. der Sprengladung des Hohlgeschosses gesondert beigegeben und von dieser in Brand gesetzt. Die Wirkung beruht im Wesentlichen zweifellos auf der Bildung intensiver Nebel von Phosphorsäureanhydrid; ob jedoch das Präparat die nothwendige Sicherheit gegen unbeabsichtigte Entzündung bietet und einen genügenden Effect ausübt, ist bislang unbekannt geblieben.

Ueber neue, unter Zuhülfenahme von Kaliumchlorat erzeugte Präparate ist nur zu berichten, dafs v. Brauk die von ihm früher

[1]) D. R.-P. 69897 v. 30. Jan. 1892. — [2]) D. R.-P. 71585 von 16. Dec. 1892.

gegebenen Vorschriften[1]) zur Herstellung von rauchlosem Pulver abgeändert hat und jetzt vorschlägt, zunächst Kaliumchlorat mit Dammarharz etc. zu mischen, dann dem Gemenge ein aus Althaea oder Carraghenmoos hergestelltes wässeriges Extract zuzufügen und schliefslich zu trocknen[2]). Wie bereits an anderer Stelle ausgeführt ist, können derartige Producte überhaupt nur als Jagdpulver in Betracht kommen, und mufs es dahingestellt bleiben, ob das neue Recept ein hierfür geeigneteres Präparat liefert, als die früheren.

In Bezug auf die in Jahrgang II, S. 365 bereits erwähnten Mischungen von Kaliumchlorat mit Hypophosphiten liegen weitere Mittheilungen[3]) vor, aus welchen hervorgeht, dafs Baryum- und Natriumhypophosphit sich am wirksamsten erweisen, und dafs die hieraus hergestellten Präparate dem Nitroglycerin an Sprengkraft nahe stehen. Die von Berg und Cari-Mantrand geäufserte Ansicht, dafs der neue Sprengstoff das Knallquecksilber vortheilhaft zu ersetzen vermag, dürfte jedoch nicht allgemein getheilt werden, zumal da das Mischen der Ingredientien kurz vor dem Gebrauche resp. an Ort und Stelle mit Zeitverlust verknüpft sein würde.

Ammoniumnitratmischungen. Während in Deutschland und in Oesterreich zur Sprengarbeit in Schlagwettergruben überwiegend Wetterdynamit[4]) und Grisoutite[5]) benutzt werden, verwendet man in Frankreich zu diesem Zwecke ausschliefslich Mischungen von Dynamit, Schiefswolle, Sprenggelatine oder Dinitrobenzol mit Ammoniumnitrat, nachdem durch Verfügung des Ministers der öffentlichen Arbeiten vom 1. August 1890 der Gebrauch des Schwarzpulvers verboten[6]) und weiterhin verordnet worden ist, dafs nur solche Sprengstoffe zulässig sind, deren Explosionsproducte keine brennbaren Bestandtheile (Wasserstoff, Kohlenoxyd etc.) mehr enthalten und deren nach bestimmten Formeln zu berechnende Explosionstemperatur[7]) unter 1900° resp. 1500° liegt. Wenngleich

---

[1]) D. R.-P. 53420 v. 10. Oct. 1889; 57732 v. 20. Aug. 1890. — [2]) D. R.-P. 70503 v. 3. März 1891. — [3]) Moniteur scientif. [4] 7, I. P., p. 271. — [4]) Ein Gemenge von 10 Thln. Cellulose mit 45 Thln. Nitroglycerin und 45 Thln Krystallsoda. — [5]) Ein Gemenge von Cellulose, Nitroglycerin und Bittersalz in den unter [4]) angegebenen Verhältnissen. Die von der Société Générale des Dynamites des Paulliles hergestellten, neben Dynamit oder Sprenggelatine 70 bis 90 Proc. Ammonnitrat haltenden Fabrikate führen die Handelsbezeichnung Grisoutine. — [6]) Wegen der längeren Explosionsdauer ist die Gefahr einer Entzündung von Schlagwettern oder von Kohlenstaub durch das Schwarzpulver sehr viel gröfser, als durch brisante Sprengstoffe und ist der Gebrauch des Schwarzpulvers nicht nur in Frankreich, sondern auch anderweitig von diesem Gesichtspunkte aus verboten. — [7]) Ein Abdruck der Verfügung nebst den Bestimmungen über den Modus der Berechnung der Explosionstemperatur findet sich u. a. in Macquet, Explosives de Sureté, p. 257.

die Wahl der Sprengstoffe selbst im Interesse der weiteren Entwickelung der Sache dem Unternehmer überlassen bleibt, so sind doch andererseits die oben genannten Gemenge in einem officiellen Actenstück als den Anforderungen des betreffenden Artikels der Verfügung entsprechend bezeichnet worden, so dafs sie — wenigstens vorläufig — für die Praxis allein in Betracht kommen[1]). Der wesentliche Unterschied zwischen den Wetterdynamiten, Grisoutiten etc. einerseits und den Ammonnitratmischungen andererseits besteht in der Art und Weise, in welcher die Explosionstemperatur herabgesetzt wird. Im ersten Falle geschieht dies dadurch, dafs ein Theil der producirten Wärmemenge nachträglich zum Verdampfen von Wasser verwendet wird[2]); im zweiten Falle wird dagegen die frei werdende Wärme von vornherein auf ein gröfseres Gewicht von Reactionsproducten vertheilt.

Welches von beiden Principien den erstrebten Zweck am sichersten erreichen läfst, wird sich nur auf Grund langjähriger praktischer Erfahrungen entscheiden lassen, indem auch die übrigen in Schlagwettergruben in Betracht kommenden Verhältnisse berücksichtigt werden müssen.

Anderweitige Sprengstoffe. So lange der Nachweis aussteht, dafs das Knallgas den an Sicherheitssprengstoffen zu stellenden Anforderungen entspricht, wird dem Vorschlag Ochsé's[3])[4]), in Kohlenbergwerken an Stelle anderer Sprengmittel Patronen zu verwenden, in welchen auf elektrolytischem Wege erzeugtes Knallgas durch den elektrischen Funken zur Explosion gebracht wird, keine Bedeutung für die Praxis beizumessen sein, und erst, wenn sich — was a priori nicht wahrscheinlich — zeigen sollte, dafs die Knallgasflamme in der That Schlagwetter und Kohlenstaub nicht entzündet, würde die Frage der Verwendung von Knallgaspatronen in ein neues Stadium treten.

Analyse der Sprengstoffe. Zur Bestimmung des Stickstoffs in der Nitrocellulose empfiehlt E. v. Keufsler[5]) an Stelle des vielfach hierfür benutzten Lunge'schen Nitrometers das Eudiometer von Hofmann.

---

[1]) In Belgien und in England werden vielfach die ihrem Wesen nach sich hier anschliefsenden Favier'schen Explosivstoffe — Gemenge von Naphtalin oder Nitronaphtalinen mit Ammoniumnitrat — als Sicherheitssprengstoffe benutzt. — [2]) An Stelle von Wasser resp. krystallwasserhaltenden Salzen werden auch Chlorammonium oder Ammoniumcarbonat als wärmeentziehende Mittel benutzt. — [3]) Daniel, Les Explosives industriels, p. 267. — [4]) D. R.-P. 67 153 v. 17. Mai 1892. — [5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **32**, 51.

Technologie der Kohlehydrate und Gährungsgewerbe.

Von

M. Märcker, L. Bühring und **W. Schneidewind.**

---

1. Zuckerfabrikation.

Anbau der Zuckerrübe. Der Einflufs enger und weiter Stellung auf Ertrag und Zuckergehalt der Zuckerrüben ist früher von verschiedenen Seiten mit dem Resultate geprüft, dafs bei enger Stellung die Rübe gegen die schädigenden Einwirkungen stärkerer Düngungen in qualitativer Beziehung ungleich weniger empfindlich ist, und dafs bei guter Düngung und enger Stellung meistens bessere, mindestens aber dieselben Erträge an Zucker gewonnen werden, als bei weiterem Stande. Von der Station Halle in gleicher Richtung auf leichtem Boden unter den Wirkungen der Dürre des letzten Jahres durchgeführte Versuche zeigten, dafs durch engere Stellung auf trockenen Bodenarten in solchen Jahren in Folge gröfserer Inanspruchnahme des Wassergehalts der Ackerkrume leicht Mindererträge an Rüben hervorgerufen werden können, deren Nachtheile durch den unter diesen Bedingungen erzeugten, höheren Zuckergehalt nicht immer ausgeglichen werden, denn im Mittel von fünf Versuchen lieferten die bei engerer Stellung angebauten Rüben einen um 15 Centner pro Morgen geringeren Ertrag, welcher, obwohl die Ernte einen um 0,46 Proc. höheren Gehalt an Zucker und einen um 1,2 Proc. besseren Quotienten aufwies, bei einer Polarisation von 15,45 beziehungsweise 14,99 Proc. einen Ausfall von 1,46 Centner Zucker pro Morgen zur Folge hatte. Trotzdem können auf solchen Böden die feuchtigkeitserhaltenden Wirkungen der Kalisalze die besprochenen Nachtheile der engeren Stellung vielleicht

ausgleichen, und werden hierauf bezügliche Versuche zur baldigen Erledigung dieser Frage von Märcker[1][2]) in Aussicht gestellt.

Saftgewinnung. Die verbesserten, bereits im vorjährigen Berichte theilweise besprochenen Saftgewinnungsverfahren, welche auf der Erhitzung der in den Diffuseuren befindlichen Schnitzel vor oder bei Beginn der Diffusion auf 76 bis 80° C. mit Wasser oder heifsem Saft von der ersten Saturation [Weyr[3]) und Grünwald[4])] oder auf der Erwärmung mit Dampf (Bergreen[5]) auf die gleiche Temperatur und damit auf der Gerinnung der in den Rüben vorkommenden Eiweifskörper innerhalb der Zellen beruhen, erfüllen nach Dziegielowsky[6])[7]) den beabsichtigten Zweck in ungenügender Weise; ebenso treten auch bei der von Stenzel[8]) vorgeschlagenen Methode der Einführung heifser Luft in die mit frischen Schnitzeln beschickten Diffuseure, gleichgültig, auf welche Weise die Luftzufuhr erfolgt, die bei erstgenannten Verfahren früher erwähnten Uebelstände der Erweichung der Schnitzel, erschwerter Diffusionsarbeit, theilweiser Lösung der Pectinkörper und des Eiweifses im Safte, wenn auch in vermindertem Grade, auf. Gründlicher und vollständiger läfst sich die Abtödtung des Protoplasmas und die Coagulirung des Eiweifses dadurch erreichen, dafs die Schnitzel unmittelbar vor dem Einbringen in die Diffuseure in dünnen Schichten möglichst gesondert einem thunlichst trockenen Luftstrome ausgesetzt und auf 80 bis 90° C. erhitzt werden. Bei dieser Behandlung nehmen dieselben eine für die weitere Verarbeitung günstige, elastisch steife Form an, welche jede Betriebsstörung durch Verstopfung der Batterien verhindert und in Folge des geringeren Volumens eine gesteigerte Ladung der Diffuseure gestattet. Gleichzeitig findet eine Bindung der erst bei höherer Temperatur löslichen Pectinkörper, eines Theiles der Farbstoffe und anderer organischer Bestandtheile des Zellsaftes durch die geronnenen Eiweifsverbindungen innerhalb der Zellen und die Umwandlung eines weiteren Antheiles der später in oxydirtem Zustande in den Saft übergehenden Farbstoffbildner in eine durch Kalk leichter zersetzbare Form statt. Durch die bei Einwirkung des Luftstromes herbeigeführte Concentrirung des Saftes wird ferner die Auflösung der noch löslich bleibenden Pectin- und organischen Nichtzuckerstoffe bei den ungewöhnlich niedrigen Temperaturen des Diffusionsprocesses wesentlich erschwert, so dafs ein Saft von be-

---

1) Magdeb. Ztg. 1893, Nr. 410, 423, 436. — 2) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, 31, Nr. 11, S. 106. — 3) D. R.-P., Cl. 89, Nr. 63 913, 1891. — 4) D. R.-P., Cl. 89, Nr. 66 363, 1892. — 5) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, 31, Nr. 21, S. 193. — 6) Ibid. — 7) D. R.-P., Cl. 89, Nr. 70 996, 1893. — 8) D. R.-P., Cl. 89, Nr. 64 326, 1891.

deutend höherem Reinheitsquotienten erhalten wird, welcher zur Scheidung beträchtlich geringere Kalkmengen erfordert.

Reinigung der Zuckersäfte. Die früher wiederholt ohne nennenswerthe Erfolge versuchte Anwendung doppeltschwefligsauren Kalkes bei der Reinigung der Säfte und Syrupe hat Lachaux[1][2]) neuerdings in ihrer Wirksamkeit auf die Schnitzel und die aus denselben erhaltenen Säfte geprüft und gefunden, dafs 10 Liter einer verdünnten Lösung dieses Salzes mit einem Gehalt von etwa 44 Gramm schwefliger Säure, zur Anfeuchtung der in den Diffuseur fallenden Schnitzel von 20 Centnern Rüben benutzt, genügen, um bei der folgenden, möglichst heifs einzuleitenden Diffusion Säfte von hoher Reinheit zu gewinnen. Schnitzel und Saft behalten bei dieser Behandlung eine fast unveränderte Farbe, eine Invertzuckerbildung findet nicht statt, und die Entfernung organischer Substanzen aus dem Safte ist eine derartig bedeutende, dafs für die erste Scheidung ungleich geringere Kalkmengen angewandt werden können und Saturation und Verarbeitung der Schlammmassen sich leichter bewerkstelligen lassen. Die Saturationen verlaufen wie gewöhnlich; nur bei der ersten zeigt sich eine etwas reichlichere Schaumbildung, die erhaltenen Niederschläge sind weifser, setzen sich gut ab, die Säfte filtriren selbst bei hoher Alkalinität leichter und liefern hellere, leicht zu schleudernde Füllmassen und weifseren Rohzucker. Auch die Ablaufsyrupe geben dieselbe Ausbeute an höher polarisirenden Nachproducten mit geringeren Mengen organischer Substanzen. Verfasser glaubt, dafs die Kosten der Anwendung des doppeltschwefligsauren Kalkes durch Verminderung des Saturationsschlammes, dessen Gewicht sich leicht von 12 auf 9 oder 8 Proc. herabdrücken läfst, ausgeglichen werden, und dafs sich also in Anbetracht der bedeutenden Reinigung der Säfte ein nachweisbarer Nutzen dieses Verfahrens herausstellen dürfte.

Bei den ersten aus dem Jahre 1877 stammenden Versuchen der Anwendung der Elektricität auf dem Gebiete der Zuckergewinnung glaubte man die Melassebildner durch Einwirkung elektrischer Ströme zersetzen und Melasse auf kurzem Wege zur Krystallisation bringen zu können. Alle darauf bezüglichen, auch in späteren Jahren von verschiedenen Seiten gemachten Vorschläge hatten jedoch für die Praxis keine Bedeutung, und erst in neuester Zeit wurde die Reinigung zuckerhaltiger Flüssigkeiten auf gleiche Weise von Behm, Dallmeyer und Schollmeyer[3]) mit Erfolg wieder aufgenommen. Im Anschlufs an dies bereits im vorjährigen Berichte besprochene Verfahren, nach welchem Rohsäfte bei 50

---

[1]) Zeitschr. f. Rübenzucker-Industr. 1893, 30, Nr. 9, S. 102. — [2]) Bulletin de l'Association des Chimistes 10, 501. — [3]) Deutsche Zuckerindustrie 1892.

bis 60° R. der Einwirkung verhältnifsmäfsig mächtiger Ströme von 40 bis 50 Ampères und 6 bis 8 Volts 8 bis 9 Minuten hindurch ausgesetzt werden, hat Beusch[1][2]) durch sorgfältige Untersuchungen nachgewiesen, dafs der elektrische Strom eine Erhöhung des Quotienten durch Abscheidung wesentlicher Mengen von stickstoffhaltigen Substanzen bewirkt, dafs ferner das bei Anwendung von Zinkelektroden in Lösung gehende Zink keine nennenswerthe Reinigung herbeiführt, und dafs im so gewonnenen, stark alkalisch reagirenden Safte Invertzucker sich nicht bildet. Eine Scheidung der nur noch stark veränderte Farbstoffe enthaltenden Diffusionssäfte ist mit geringen Kalkmengen leicht so durchzuführen, dafs Dünnsäfte von lichterer Färbung als nach dem gewöhnlichen Verfahren erhalten werden. Ganz besonders eignen sich für die bebesprochene Verarbeitungsweise die nach dem Patent Wanniek[3]) hergestellten Säfte. Ob jedoch die Vortheile dieser elektrischen Reinigung, welche in einer Ersparnifs an Kalk, in hellerem Ausfall der Producte und möglicherweise auch in einer etwas höheren Ausbeute an Zucker bestehen können, nicht durch den Aufwand für den Betrieb der erforderlichen Dynamomaschinen ausgeglichen werden, müssen Versuche in der Praxis entscheiden.

Bei der Entfernung des überschüssigen Kalkes aus den geschiedenen Säften mittelst Kohlensäure in den für diesen Zweck bisher gebräuchlichen Apparaten wird die in den eingeführten Saturationsgasen enthaltene Kohlensäure fast nie vollständig ausgenutzt; nebenbei treten fast immer starkes Belegen der Heizflächen, Verstopfung der Saturationsrohre und lästiges Schäumen des zu saturirenden Saftes auf. Die Vermeidung dieser Uebelstände bezwecken die Patente von Grünwald[4])[5]), Rothermann und Reboux.

Grünwald erreicht vermittelst eines im Safte angebrachten, mit rotirenden Sieben und Bürsten versehenen Mischwerkes neben der fortwährenden Reinigung von Sieben und Heizrohren eine intensive Wirbelbewegung und Durchmischung des Saftes und damit ein schnelles Ansaturiren und vollständige Absorption der Kohlensäure. Die Saturationsrohre sind in dem betreffenden Apparate derartig angeordnet, dafs sie leicht aus demselben entfernt und gereinigt werden können. Siebe und Heizrohre bleiben während der ganzen Dauer der Campagne brauchbar. Rothermann[6])[7]) saugt durch einen über dem Flüssigkeitsspiegel im Saturationsgefäfs her-

---

[1]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, 30, Nr. 20, S. 224. — [2]) Mittheilungen der chem. Versuchsstation des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreichisch-Ungarischen Monarchie 50, 51. — [3]) D. R.-P., Cl. 89, Nr. 66320, 1892. — [4]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, 30, Nr. 17, S. 184. — [5]) D. R.-P., Cl. 89, Nr. 66675, 1892. — [6]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, 30, Nr. 6, S. 75. — [7]) D. R.-P., Cl. 89, Nr. 66782, 1892.

gestellten, luftverdünnten Raum die Kohlensäure oder schweflige Säure in ruhigem, gleichmäfsigem Strome durch die Säfte und ermöglicht durch Wegfall des mit den Pumpenbetrieben unvermeidlich verbundenen, stofsweisen Eintrittes der Säuren eine geringere Schaumbildung und eine Abkürzung der Saturationsdauer.

Reboux[1][2] führt eine stetige Sättigung der geschiedenen Säfte, welche in der Praxis wiederholt versucht, aber immer wieder aufgegeben wurde, in einem mit Dampfvorwärmer und Thermometer zur Regulirung der Temperatur versehenen, gebrochenen Röhrensystem durch, in welchem die eingeblasene Kohlensäuremenge auf ein entsprechendes Quantum Saft aus dem Grunde gleichmäfsig zur Wirkung kommt, weil beide Stoffe, Flüssigkeit und Gas, beim Durchströmen des Apparates in aufsteigender Richtung in einem Behälter von begrenztem Durchmesser mit derjenigen Geschwindigkeit sich bewegen, welche für die vollständige Absorption der Kohlensäure erforderlich ist. Ein Anhaften der Niederschläge an den Wandungen der Röhren ist in Folge der fortwährenden Bewegung des Saftes und der augenblicklichen Bindung des Kalkes nicht zu befürchten und eine Schaumbildung ausgeschlossen, weil die Saturation in vollständig geschlossenem Raume stattfindet. Die Reinigung des mit gleichem Vortheile auch zur Einleitung von schwefliger Säure benutzbaren Röhrensystems ist mit Hülfe zweckmäfsig angebrachter Thüren durch Bürsten oder auch vom oberen Theile desselben mittelst Dampfes oder Spülwassers leicht zu bewerkstelligen.

Nach dem bisher in den Zuckerfabriken fast ausschliefslich üblichen Verfahren der Reinigung der Diffusionssäfte mit Kalk und darauf folgender Saturation mit Kohlensäure und schwefliger Säure werden die Eiweifskörper und andere organische Nichtzuckerstoffe nicht nur unvollständig gefällt, sondern auch noch die bereits bei höherer Temperatur ausgeschiedenen derartigen Verbindungen durch Einwirkung des Aetzkalkes zu einem gröfseren Theile wieder gelöst und dadurch der Gehalt der Säfte an Melassebildnern bedeutend vermehrt, die Ausbeute an Rohzucker aus denselben aber entsprechend vermindert. Spunt und Schachtrupp[3][4] haben nun ein neues, auf der Fällbarkeit gelösten Eiweifses und anderen Nichtzuckers durch gewisse Eisensalze beruhendes Reinigungsverfahren ausgearbeitet, welches sich durch Einfachheit auszeichnet und in Folge der Unzersetzbarkeit der erwähnten Eisenverbindungen durch Aetzkalk eine höhere Ausbeute an reinerem Rohzucker liefert. Die Patentinhaber verwenden für diesen Zweck ein Eisen-

---

[1]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, **31**, Nr. 23, S. 214. — [2]) D.R.-P., Cl. 89, Nr. 72218, 1892. — [3]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, **31**, Nr. 11, S. 108. — [4]) D. R.-P., Cl. 89, Nr. 71004, 1893.

präparat von der Zusammensetzung $Fe_2Cl_6 + Fe_2(OH)_6$. Im Fabrikbetriebe müfste das Verfahren in folgender Weise ausgeführt werden. Der von der Batterie kommende Saft wird ohne weitere Erwärmung mit Kalk bis zu einer Alkalinität von 0,08 Proc. und pro 60 Liter mit 1/2 Liter Eisenoxychloridlösung versetzt, gut umgerührt und dann der Kalkzusatz bis zu einem Procent Aetzkalk vom Rübengewichte gesteigert. Der sodann auf 80° C. erwärmte und bis auf eine Alkalinität von 0,1 Proc. saturirte Saft passirt nach erfolgtem Aufkochen die Filterpresse, wird abermals pro 100 Liter mit 1/4 Liter Eisenoxychlorid und 1/4 Proc. Aetzkalk, auf Rüben berechnet, gut gemischt und mit Kohlensäure oder schwefliger Säure bis zur Alkalinität von 0,05 Proc. absaturirt, um schliefslich in der gewöhnlichen Weise weiter verarbeitet zu werden. Bei Laboratoriumsversuchen wurden die Reinheitsquotienten des Rohsaftes von 75 bezw. 82 auf 85 und 90 des Dünnsaftes erhöht, und Eisen war in den so gereinigten Säften nicht nachzuweisen. Die Verfasser sind zur Zeit damit beschäftigt, das Verfahren auch auf die Reinigung von Melassen anzuwenden.

In Bezug auf das zur Zeit noch in der Entwickelung begriffene Baryumscheidungs- und Entzukerungsverfahren, dessen Hauptschwierigkeiten in der umständlichen und nur unter grofsen Verlusten an Barytsalzen durchzuführenden Aufarbeitung der resultirenden Schlammmassen liegen, ist neuerdings von Zscheye und Mann[1][2] der Vorschlag gemacht, die Regenerirung von Aetzbaryt aus Baryumcarbonat auf nassem Wege mittelst billiger Reagentien vorzunehmen. Zu diesem Zwecke mischen sie Zuckerlösungen bei Temperaturen von 50 bis 100° C. in beliebiger Reihenfolge mit Chlorbaryumlösung und entsprechenden Mengen von Alkalilaugen und erzeugen dadurch neben Chloralkalien Aetzbaryt, welcher in statu nascendi mit dem vorhandenen Zucker zu unlöslichem Baryumsaccharat sich verbindet. Die weitere Verarbeitung des Saccharats und die Ueberführung des hierbei als Nebenproduct auftretenden Baryumcarbonats in Chlorbaryum erfolgt nach den bekannten Methoden.

Ein weiteres, Taquet[3][4] in Frankreich patentirtes Verfahren der Herstellung von Aetzbaryt aus schwefelsaurem oder kohlensaurem Baryt gründet sich auf die Anwendung des elektrischen Stromes auf concentrirte Chlorbaryumlösungen. Unter Benutzung einer Kupferlamelle als Kathode und einer Eisenlamelle als Anode verläuft die Elektrolyse einer solchen Salzlösung in durch poröse Scheidewände (Pergament, Asbest) in mehrere Abtheilungen getheilten Gefäfsen in der Weise, dafs am negativen Pole der entstandene Baryt nach Verhältnifs seiner Bildung bei gleichzeitigem Auftreten

[1]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, 30, Nr. 15, S. 162. — [2]) D. R.-P., Cl. 89, Nr. 67 904, 1892. — [3]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, 31, Nr. 9, S. 90. — [4]) Franz. Patent 225 553.

von Wasserstoff in Lösung geht, das Chlor aber am positiven Pole mit dem Eisen der Anode Eisenchlorür bildet. Nach Verlauf einer gewissen Betriebszeit wird unter diesen Bedingungen krystallisirter Aetzbaryt in der negativen, eine Lösung von Chloreisen in der positiven Abtheilung gewonnen. Die letztere benutzt man zur Umwandlung von Baryumcarbonat oder Schwefelbaryum in Chlorbaryum, die entstehenden Nebenproducte werden entsprechend verwerthet.

Diese Reactionen vollziehen sich in ununterbrochenem Kreislauf, und die Anwendung einer Eisenanode vermindert bedeutend die für die Dynamomaschine nothwendige, bewegende Kraft. Bei Versuchen im Grofsen wurden pro Stunde und Pferdekraft zwei Kilogramm krystallisirter Baryt erhalten.

Die saturirten, theilweise entschlammten Säfte, wie sie aus den Absetzkästen oder den Filterpressen ablaufen, müssen vor der weiteren Verarbeitung zum Dicksaft und zu Füllmassen mechanische Filter passiren, welche die letzten Spuren der in den Zuckerlösungen suspendirten Verunreinigungen beseitigen. Einzelne der im letzten Jahre patentirten Neuerungen auf diesem Gebiete betreffen eine einfache und starke Construction dieser Apparate bei möglichst billigem Preise, leichtes und sicheres Arbeiten und Ueberwachen aller Theile unter thunlichster Einschränkung jeder Handarbeit, die Herstellung grofser Filtrirflächen auf möglichst kleinem Raume, einen geringen Verbrauch an Filtertüchern und eine bequeme Entfernung der auf den letzteren während des Betriebes sich ablagernden Schlammmassen. Bei anderen Constructionen sucht man den soeben erwähnten Anforderungen gerecht zu werden und aufserdem Decantation und Filtration unter Verwendung passender und zweckmäfsig angeordneter Filterstoffe zu verbinden. Zur Herstellung von Filtermaterial hat man in neuerer Zeit auch wohl den Asbest verwendet, welcher in Folge seiner Feinfaserigkeit eine so vollständige Klärung der Säfte bewirkt, wie sie mit anderen Geweben niemals erhalten werden kann und welcher sich von Kalksalzen leicht durch Salzsäure, von klebrigen Niederschägen aber durch Behandlung mit Natronlauge schnell befreien läfst.

Der Raum verbietet, auf die Beschreibung dieser Apparate näher einzugehen; erwähnt mögen jedoch werden die Filter von Bullot und Brunn[1][2], von Bouvier[3][4], von Zdekauer[5][6], von Skoryna[7][8] und endlich die Asbestfilter von Maignen[9][10].

---

[1]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, **30**, Nr. 12, S. 134. — [2]) La sucrerie indigène et coloniale **41**, 183. — [3]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, **30**, Nr. 16, S. 175. — [4]) La sucrerie indigène et coloniale **41**, 127. — [5]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, **30**, Nr. 23, S. 250. — [6]) D. R.-P., Cl. 89, Nr. 68 785, 1892. — [7]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, **31**, Nr. 8, S. 80. — [8]) D. R.-P., Cl. 58, Nr. 69 781, 1892. — [9]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, **31**, Nr. 10. S 95 — [10]) Bulletin de l'Association des Chimistes **10**, 881.

Gewinnung von krystallisirtem Zucker. Die Concentrirung der Dünnsäfte erfolgt entweder in verbesserten Robert'schen oder auch in sogenannten Riesel-Verdampfapparaten, welche letzteren ganz besonders neben einer möglichst vollständigen Ausnutzung der Wärme und der Heizflächen ein schnelles Eindampfen der Säfte und die Einschränkung derjenigen Zersetzungen gestatten, die bei lang andauernder Erhitzung von Zuckerlösungen selbst im luftverdünnten Raume nie ganz zu vermeiden sind. Der Dicksaft verläfst diese Apparate bei einer Concentration von 44 bis 45° Bé, wird dann in vielen Fällen einer nochmaligen Reinigung mit geringen Kalk- und Kohlensäuremengen, immer aber einer Filtration durch mechanische Filter unterworfen, um dann im Vacuum weiter verkocht zu werden. Bei dieser weiteren Verarbeitung im Vacuum stellen sich oft durch schweres Kochen der Säfte unangenehme Betriebsstörungen ein. Als Ursache dieser Erscheinung sind die in den Säften sich findenden, gelösten Kalksalze, deren Entfernung bisher sich nicht bewerkstelligen liefs, längst bekannt. Rümpler[1][2]) macht nun den Vorschlag, unter Zusatz von schwefligsaurem Natron in dem Kalkgehalte entsprechenden Quantitäten die Säfte aufzukochen und den ausgeschiedenen, schwefligsauren Kalk durch Filtration zu beseitigen. Schlechte, fast nicht zu verarbeitende Dicksäfte mit 0,2 bis 0,3 Proc. Kalk enthalten nach dieser Behandlung nur noch 0,03 bis 0,04 Proc., verkochen sich leichter als Säfte allerbester Qualität und sind von ungleich lichterer Farbe, so dafs eine Veränderung der organischen Nichtzuckerbestandtheile in günstigem Sinne neben dieser Umsetzung verlaufen mufs.

Zu gleichem Zwecke benutzen Ostermann und Winter[3][4]) eine mit einer Lösung von Monocalciumphosphat oder freier Phosphorsäure getränkte, grobkörnige Kohle, von welcher 1 kg 100 g Kalk aus dem Safte entfernen kann. Nach gutem Durchrühren des erwärmten Saftes mit der berechneten Menge des Präparates und leicht durchzuführender Filtration werden bei diesem Verfahren völlig blanke, gut kochende Säfte von ganz bestimmter Alkalinität erhalten.

Als Füllmassen verlassen die auf Korn verkochten Säfte das Vacuum, werden dann entweder nach ruhigem Erkalten in besonderen Maischmaschinen unter Zusatz von Syrup zu einem gleichmäfsigen Krystallbrei verarbeitet oder sofort nach dem System der Krystallisation in Bewegung in dieser zur Zerlegung in Zucker und Ablaufsyrup geeigneten Form gewonnen. Diese Zerlegung kann mittelst Centrifugen oder nach einem neueren Verfahren von

---

[1]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, 31, Nr. 12, S. 115. — [2]) D. R.-P. Cl. 89, Nr. 71 021, 1892. — [3]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, 31, Nr. 13, S. 121. — [4]) D. R.-P., Cl. 89, Nr. 71 011, 1892.

Drummond[1][2]) mittelst Druckluft unter Verwendung zweckmäfsiger Einrichtungen, welche einen ununterbrochenen Betrieb gestatten, ausgeführt werden.

Der bei der Krystallisation in Bewegung erzeugte Krystall ist frei von Einschlüssen fremder Bestandtheile, besteht also aus reinem Zucker und ist nur an seiner Oberfläche durch anhaftende Mutterlauge verunreinigt, so dafs die Reinheit des Productes abhängig ist von der Reinheit der Mutterlauge und der Gröfse der Krystalle. Ein Verfahren von Langen[3][4]) beutet diesen Umstand zur Gewinnung gröfserer Mengen besonders reinen Zuckers ohne einen Mehraufwand von Arbeit dadurch aus, dafs die aus den Abläufen gewonnenen Nachproducte als Einwurf in die nächst besseren, in Krystallisation unter Bewegung begriffenen Füllmassen benutzt, unter stetigem Wachsen von Füllmasse zu Füllmasse weiter befördert und schliefslich in Form grofser Krystalle aus fast reiner Zuckerlösung erhalten werden. Das Verfahren kann mit Vortheil bei der Rohzuckererzeugung und in Verbindung mit der Steffens'schen Zuckerwäsche auch im Raffineriebetriebe Verwendung finden.

Raffinerie. Bei der bisherigen Arbeitsweise der Raffinerien stellt man aus affinirtem Rohzucker in der Siedehitze gesättigte Lösungen her, welche, häufig mit Kalk und zuweilen mit Klärmitteln versetzt, nach einer Vorfiltration durch mechanische Filter mittelst Knochenkohle entfärbt und dann im Vacuum auf Füllmasse verkocht werden.

Die Durchführung dieser Operationen erfordert ein Heifshalten der Dicksäfte während eines Zeitraumes von durchschnittlich 16 Stunden, und zwar auf Temperaturen, welche von 103° C. sehr allmählich auf 80 bis 70° C. sinken. Diese hohen Temperaturen erzeugen nun unter Mitwirkung des immer vorhandenen, überschüssigen Kalkes braun gefärbte, klebrige Umwandlungsproducte des Zuckers, und diese letzteren wiederum bedingen einen starken Verbrauch an Knochenkohle und Deckkläre und bedeutende Zuckerverluste durch Melassebildung. Die besprochene Heifsbehandlung der Säfte beschränkt Soxhlet[5][6]) auf die kurze, etwa 2 bis $2^1/_2$ Stunden dauernde Erhitzung auf 72 bis 85° C. während des Verkochens im Vacuum und die Verwendung von Knochenkohle auf solche Zuckerlösungen, in denen sich rothbraune, entweder durch wiederholtes Verkochen entstandene oder aus dem Rohzucker herrührende Producte in einer die Ausscheidung farbloser Zuckerkrystalle störenden Weise angehäuft haben. Nach seiner Vorschrift werden aus gewaschenem

---

[1]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, 31, Nr. 17, S. 157. — [2]) D. R.-P., Cl. 89, Nr. 70981, 1892. — [3]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, 30, Nr. 15, S. 161. — [4]) D. R.-P., Cl. 89, Nr. 68189, 1892. — [5]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, 31, Nr. 14, S. 131. — [6]) D. R.-P., Cl. 89, Nr. 70987, 1892.

Rohzucker in der Kälte nahezu gesättigte Zuckerlösungen von 60 bis 63° Brix hergestellt und bei noch gerade nachweisbarer Alkalinität derselben ohne Zusatz von Kalk und chemischen Klärmitteln kalt durch mechanische Filtration von trübenden Bestandtheilen befreit. Auch die erhaltene Kläre wird bis zum Einziehen ins Vacuum kalt gehalten und kalt nachgezogen. Die Filtration kalter Zuckerlösungen und die Erzielung absolut klarer, feuriger, mikrobenfreier, also haltbarer Filtrate, wie sie zur Erzeugung feinster Producte nach diesem Verfahren erforderlich sind, hat bei Verwendung bekannter Filtrationsvorrichtungen indessen fast unüberwindliche Schwierigkeiten, und es vernothwendigt sich aus diesen Gründen die Benutzung von Filterschichten, welche in den Kammern einer Filterpresse durch Filtration einer Aufschlämmung von einem Theile rohem oder calcinirtem Kieselguhr mit zwei bis drei Theilen Holzschleifmehl in 25 bis 50 Theilen Wasser oder Zuckerlösung gebildet werden. Verbraucht werden bei der Verarbeitung von affinirtem Zucker in der Regel 0,045 Proc. Holzschleifmehl und 0,15 Proc. Kieselguhr oder eine ähnliche Menge gleichwirkender, pulvriger Körper. Die Pressen liefern unter diesen Bedingungen bei einem Drucke von 5 bis 6 Atmosphären 8 bis 18 Stunden hindurch klare Filtrate, so dafs für die tägliche Bewältigung von 1000 Metercentnern Rohzucker je nach Güte desselben 120 bis 150 Quadratmeter Filterfläche erforderlich sind.

Verwerthung der Melasse. Die Verwerthung der bei der Rohzuckerfabrikation gewonnenen Melasse mittelst der bekannten Entzuckerungsverfahren ist in Folge der neuen Zuckersteuer wohl in den meisten deutschen Betrieben unrentabel geworden, so dafs die zur Verfügung stehenden, grofsen Mengen dieses Nebenproductes selbst zu den augenblicklichen, niedrigen Preisen durch die Melassebrennereien nicht verarbeitet werden können. Mit Recht hat man daher versucht, die in demselben vorhandenen, billigen Kohlehydrate anderweitig auszunutzen, wie dies z. B. neuerdings vielfach durch Verfütterung an Rindvieh geschehen ist. In gleicher Absicht macht die chemische Fabrik auf Actien[1][2] (vorm. Schering) in Berlin darauf aufmerksam, dafs die in der Melasse enthaltene Saccharose ohne ein besonderes Reinigungsverfahren mit Vortheil auf Lävulose sich verarbeiten läfst. Sorgfältig durchgeführte, zahlreiche Untersuchungen haben nämlich gezeigt, dafs eine mit etwa der sechsfachen Menge Wasser verdünnte Melasse nach der Invertirung in Thon- oder emaillirten Eisengefäfsen und bis auf 0° C. erfolgter Abkühlung auf Kalkzusatz das von Dubrunfaut beschriebene, bisher nur aus reinem Invertzucker erhaltene Kalklävulosat

[1]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 1893, 30, Nr. 6, S. 75. — [2]) D. R.-P., Cl. 89, N. 67 087, 1892.

in völliger Reinheit ausfallen läfst, so dafs nach Trennung desselben von der Lösung des Dextrosekalkes, der Farbstoffe und der Nichtzuckerbestandtheile durch Filtration ein Waschen mit Eiswasser genügt, um aus dieser Kalkverbindung durch Behandlung mit Kohlensäure vollständig reine Lävulose zu gewinnen[1]).

2. Stärke und Stärkezucker.

Bezüglich der Kartoffelcultur sei hier Folgendes erwähnt: Im Gegensatz zu den beiden vorhergehenden nassen Jahre 1890 und 1891, die für den Kartoffelbau als sehr ungünstig bezeichnet werden mufsten, war das aufserordentlich trockene Jahr 1892 ein der Entwickelung und dem Gedeihen der Kartoffel im Allgemeinen sehr förderliches. Als besonderes Resultat aus den bisherigen Ergebnissen der Anbauversuche der deutschen Kartoffelculturstation, über welche in ausführlichster Weise v. Eckenbrecher[2]) Bericht erstattet, scheint hervorzugehen:

„1. Dafs die älteren und nicht widerstandsfähigen Sorten, welche in nassen und solchen Jahren, in welchen die Kartoffelkrankheit besonders stark auftritt, die niedrigsten Erträge gegeben haben, in trockenen, für sie günstigen Jahren zwar sehr befriedigende Erträge zu liefern im Stande sind, dafs sie aber von der Mehrzahl der neueren Sorten auch in solchen Jahren übertroffen werden.

2. Dafs die sehr widerstandsfähigen, spät reifenden, neuesten Züchtungen, wie „Blaue Riesen“, „Aspasia“, „Athena“, ihre volle Ertragsfähigkeit besonders in nassen und solchen Jahren, in welchen die Kartoffelkrankheit stark auftritt, zur Geltung bringen, dafs sie aber in sehr trockenen Jahren in ihren Erträgen erheblich zurückgehen.

3. Dafs es einige mittelspäte Sorten giebt, wie Richter's „Imperator“ und „Dr. von Lucius“, welche weniger von Witterungsverhältnissen abhängig sind, so dafs sie sowohl in günstigen wie ungünstigen Kartoffeljahren sichere und hohe Erträge zu liefern im Stande sind.“

Hinsichtlich der Düngungsversuche ist zu erwähnen, dafs eine Stickstoffdüngung von 1 Ctr. Chilisalpeter pro Morgen, nach dem Aufgang der Kartoffeln ausgestreut, eine Steigerung der Knollenerträge und auch eine etwas gröfsere Stärkeproduction zur Folge gehabt hat, während der procentische Stärkegehalt überall durch die Stickstoffdüngung herabgedrückt wurde. Versuche über die Wirkung extrem starker Düngungen von 800 kg Kainit, 400 kg Superphosphat und 600 kg Chilisalpeter pro

[1]) Ueber die Verwendung der Lävulose s. im Capitel Pharmaceutische Chemie, S. 250. — [2]) Zeitschr. f. Spiritusindustr. 1893, Ergänzungsh. S. 39.

Hectar, hatten sich auf Lehmboden nicht rentirt, es war hier im Gegentheil der Stärkeertrag durch die Düngung deprimirt, während man auf Sandboden mit derselben gute Erfolge hatte. — Nach langjährigen Erfahrungen ist die Kartoffel für eine gute Stallmistdüngung äufserst dankbar. Eine Beigabe stickstoffhaltiger Düngemittel und eine gleichzeitige Phosphorsäuredüngung wird oft am Platze sein. Von stickstoffhaltigen Düngemitteln sind besonders Chilisalpeter und Blutmehl, von phosphorsäurehaltigen das Superphosphat zu empfehlen. Von grösster Wichtigkeit ist die Pflanzmethode; die zweckmäfsigste Pflanztiefe ist in praktisch erprobten Zahlen bei leichtem Boden 10 cm, bei mittlerem 7 bis 8 cm und bei schwererem 5 bis 6 cm; bei der Wahl der Pflanzweite sind folgende Punkte zu beobachten: 1. Beschaffenheit der anzubauenden Kartoffelsorten in Betreff der Krautentwickelung. 2. Feuchtigkeitszustand des Bodens. 3. Vorrath von Pflanzennährstoffen im Boden.

Vergleichende Anbauversuche mit verschiedenen Kartoffelsorten im Jahre 1892 von F. Heine[1]) haben gezeigt, dafs in diesem, der Entwickelung früher Sorten günstigen Jahre, die späten zwar ihre Leistungsfähigkeit nicht voll entfalten können, dafs sie aber trotzdem auch in dem trockenen Jahre bezüglich ihres procentischen Stärkegehaltes die ersten Stellen behaupten.

Zum Bleichen und zur gleichzeitigen Vorbereitung von Rohstärke, die zur Fabrikation von Stärkegummi Verwendung finden soll, sowie zum Bleichen von nach bekannten Methoden hergestelltem Stärkegummi und dessen Lösungen empfehlen Siemens u. Halske[2]) ihr combinirtes Chlor-Ozon-Verfahren. Während Producte, welche mit Chlorkalk gebleicht sind, nur mit vieler Mühe und vielen Unkosten von dem Geruch des Chlorkalks befreit werden können, erhält man durch das neue Verfahren ohne grofse Mühe helle, consumfähige, geruch- und geschmacklose Producte. Die Anwendung von Chlor und Ozon hat entweder gleichzeitig stattzufinden, oder man sättigt zuerst mit einem Chlorstrom und läfst unmittelbar darauf einen Ozonstrom wirken. Anstatt das Chlor in gasförmigem Zustande anzuwenden, empfiehlt es sich bisweilen aus praktischen Rücksichten, dasselbe in wässeriger Lösung zu benutzen. Chlor und Ozon ergänzen sich in ihrer Wirkung, der eine Theil der der Stärke oder dem Stärkegummi beigemischten Farbstoffe wird von dem Chlor, der andere Theil vom Ozon angegriffen.

Ueber die Verwerthung des letzten Stärkeschlammes werden Mittheilungen von Saare[3]) gemacht. Der Schlamm als Düngemittel enthält aufser anderen nicht in Betracht kommenden

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustr. 1893, Ergänzungsh. S. 83. — [2]) Ibid. S. 253. — [3]) Ibid. S. 253.

düngenden Bestandtheilen 0,3 bis 0,7 Proc. Stickstoff; die Verwerthung kann deshalb nur auf dem Stickstoffgehalt basiren, und repräsentiren 100 kg des Schlammes einen Werth von 0,5 bis 0,7 Mk. Mit Sand gemischt und auf Wiesen gebracht, hatte man mit dem Schlamme gute Wirkungen im zweiten Jahre erzielt, noch besser erwies sich seine Verwerthung in der Weise, dafs er auf Komposthaufen gebracht wurde. Von einigen Stärkefabrikbesitzern ist der Schlamm auch an Schweine verfüttert worden. Vielfach wird derselbe getrocknet, kommt so in den Handel und findet bei entsprechenden Fabrikationszweigen als Klebstoff Verwendung.

Auf die ausführlichen Mittheilungen G. Schreib's [1]), Neuerungen in der Fabrikation von Reisstärke betreffend, können wir an dieser Stelle nur aufmerksam machen.

Ueber die Zusammensetzung des Stärkezuckers ist neuerdings wiederum von verschiedenen Chemikern gearbeitet. Während man früher glaubte, dafs derselbe aus einer vergährbaren Zuckerart, der Dextrose, und aus einem nicht vergährbaren Antheil, dem Dextrin, bestehe, haben successive Untersuchungen von Schmidt, Cobenzl, Scheibler und Mittelmeiėr ergeben, dafs der Stärkezucker aus Dextrose, vielleicht Maltose, Isomaltose und Dextrin zusammengesetzt ist. Da die chemischen Methoden nicht derartig beschaffen sind, die Mengenverhältnisse dieser Bestandtheile mit Sicherheit festzustellen, schlägt Saare [2]) eine andere Methode vor, die darauf basirt sein soll, dafs die verschiedenen Zuckerarten sich bezüglich der Vergährbarkeit verschieden verhalten. Die Dextrose wird durch eine ganz bestimmte Hefeart, den Sacch. apiculatus, vergohren, während dieselbe die Maltose nicht zu vergähren im Stande ist. Verfasser ist nun der Meinung, dafs man durch richtige Auswahl der Hefearten und das Studium der günstigsten Bedingungen, unter denen sie die Zuckerarten, vielleicht auch die Dextrine vergähren, die Zusammensetzung des Stärkezuckers genauer wird fesstellen können.

3. Bierbereitung.

Anbau der Gerste. Nachdem bereits früher durch mehrjährige Anbauversuche mit Gerstenvarietäten durch die Versuchsstation Halle nachgewiesen war, dafs der Proteïngehalt der Gerstenkörner der wesentlichste Factor für die Beurtheilung des Werthes derselben für Brauereizwecke ist, hatten weitere Versuche den Einflufs von Saatgut, Düngung, Aussaatquantum und

---

[1]) Chem.-Ztg. 1893, 17, 77. — [2]) Zeitschr. f. Spiritusindustr. 1893, Ergänzungsh. S. 14.

Drillweite und damit den Weg gezeigt, unter nicht allzu ungünstigen Witterungsverhältnissen sicher eine Gerste von guter Qualität zu produciren. Neuerdings veröffentlicht die Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei [1]) in Berlin vergleichende Anbauversuche, welche bezweckten, für möglichst viele, nach Lage, Klima und Bodenbeschaffenheit verschiedene Gegenden Varietäten aufzufinden, welche unter den gegebenen Bedingungen gute Braugersten liefern. Zum Vergleiche waren herangezogen: Richardson'sche, von Trotha'sche und Heine's verbesserte Chevaliergerste, sodann Hannagerste, schottische Perlgerste und Selchower Gerste. Die Resultate zweier Versuchsjahre ergeben das wichtige Resultat, dafs viele Gegenden Deutschlands, welche man bisher als ungeeignet zum Anbau von Braugerste gehalten hat, bei Verwendung passenden Saatgutes sehr wohl gute Braugerste zu erzeugen vermögen. Von den angebauten Gerstensorten scheint besonders beachtenswerth die Hannagerste als eine frühreifende, gegen Lagerung sehr widerstandsfähige und selbst gegen Dürre am wenigsten empfindliche Varietät. Bei Besprechung von Anbauversuchen mit einer gröfseren Anzahl von Gerstensorten, unter welchen sich die von der Versuchs- und Lehranstalt verwendeten bis auf die Hannagerste und Selchower Gerste vorfinden, verweist Heine [2]) auf den Einflufs des Saatquantums, der Reihenweite und der Höhe der Stickstoffgaben. Nach den Erfahrungen des Verfassers ist die Entwickelung zahlreicher Nebentriebe, wie sie durch weiten Stand, grofse Stickstoffgaben und fleifsiges Behacken im Frühjahre hervorgerufen wird, zu vermeiden, weil die ersten Haupttriebe stets ein vollkommeneres, früher reifendes Korn erzeugen, als die Nebentriebe. Durch Ermäfsigung oder Fortlassung der Chilidüngung und Verstärkung des Saatquantums auf üppigen Feldern und Verengerung der Reihenweite auf weniger kräftigen Böden erzielte Heine fast ausnahmslos eine gute, oft eine vorzügliche und selbst in ungünstigen Jahren noch eine befriedigende Braugerste. Nach Etienne Jentys [3]) [4]) bestehen bestimmte Beziehungen zwischen Saatzeit und Eiweifsgehalt der Gerste. Auf ungedüngtem Boden lieferte die frühe Saat eine Gerste, welche einen durchschnittlichen Mindergehalt von 2,39 Procent Eiweifs aufwies. Geringer waren die Unterschiede bei einer Salpeterdüngung und bei einer Düngung von Chili- und Superphosphat, so dafs also die stickstoff- und phosphorsäurehaltigen Düngemittel die schädigende Wirkung späterer Bestellung abzuschwächen vermögen.

---

1) Wochenschrift f. Brauerei 1893, Nr. 9, S. 218. — 2) Ibid. Nr. 17, S. 416. — 3) Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie 1892. — 4) Wochenschrift f. Brauerei 1893, Nr. 16, S. 389.

Keimfähigkeit der Gerste. Bezüglich der Keimfähigkeit frischer Gerste hat Wichmann[1][2]) Untersuchungen durchgeführt, welche beweisen, dafs nicht der hohe Wassergehalt derselben die Ursache der immer beobachteten, ungünstigen Keimfähigkeit ist, sondern die ungenügende Reife. Die Gerste bedarf einer Samenruhe, und eine längere Lagerung, bei welcher eine gleichzeitige Austrocknung stattfindet, beeinflufst die Gleichmäfsigkeit und Schnelligkeit des Keimprocesses in günstiger Richtung. Nach einer gewissen Zeit nimmt jedoch selbst bei guter Lagerung die Keimfähigkeit ab, während die Keimenergie noch wächst. Vor vollständiger Nachreife durchgeführte Keimversuche sind daher für die Beurtheilung der Gerste als Brauwaare werthlos und können nur dazu dienen, den richtigen Zeitpunkt für den Beginn der Mälzung anzugeben. Bei den Keimfähigkeitsbestimmungen vermittelst der sogenannten Embryoproben[3][4]) kann man nach Untersuchungen von Ehrich[5][6]) keineswegs aus den unbeschädigten Keimlingen auf genügende Keimfähigkeit schliefsen, wohl aber sind Gersten mit einigen Procenten zerstörter Keimlinge am besten zur Mälzung nicht zu verwenden.

Mälzerei. Bei dem heute allgemein gebräuchlichen Weichprocesse überläfst man es nicht dem Keimling, gerade diejenigen Wassermengen in das Innere des Kornes zu befördern, welche, zur Ueberführung der im Endosperm aufgespeicherten Nährstoffe in lösliche Form erforderlich sind, sondern zwingt die Gerste, auf widernatürliche Weise grofse Wassermassen aufzunehmen. Durch das lange Verweilen unter Wasser wird aber der während der ganzen Lebensdauer des Gerstenkorns in stärkerem oder geringerem Grade verlaufende Athmungsprocefs gewaltsam unterbrochen und der Keimling zweifellos empfindlich geschädigt. Diese Schädigung zeigt sich durch die beim Nafshaufen aufserordentlich schwach auftretende Athmung und geringe Wärmeentwickelung, welche erst mit dem Hervorbrechen von Wurzelscheiden und Würzelchen im Junghaufen wächst, um später ihren Höhepunkt zu erreichen, dann stetig zu sinken und beim fertigen Grünmalz fast ganz aufzuhören. Bei ungeschwächter Keimkraft würden derartige Unterschiede in den einzelnen Stadien der Mälzung nicht vorkommen, die Keimung müfste bei idealem Keimprocesse gleichmäfsiger verlaufen, und nur der Zustand des Althaufens bliebe naturgemäfs bestehen.

Unter den Bedingungen der heutigen Mälzung oxydirt der Keimling bei Gegenwart von Wasser unter Mitwirkung des Sauer-

---

1) Mittheilungen der österreichischen Versuchsstation für Brauerei und Mälzerei in Wien, Heft 5. — 2) Wochenschrift f. Brauerei 1893, Nr. 12, S. 296. — 3) Ibid. 1891, Nr. 8, S. 59. — 4) Ibid. S. 1450. — 5) Ibid. 1893, Nr. 9, S. 228. — 6) Der Bierbrauer 1893, S. 177.

stoffs der Luft, Stärke, Eiweifs, Fett und entzieht dem Endosperm zur Bildung von Blatt- und Wurzelkeimen auch Cellulose. Bei normaler Keimung werden während der ganzen Keimdauer von 100 kg der Malztrockensubstanz 6,01 Proc. Stärke und 0,4 Proc. Fett oxydirt und dadurch Wärmemengen von 28540 Calorien erzeugt, welche genügen würden, um 100 kg Grünmalz auf 260° C. erhitzen zu können. Neben dieser Keimungswärme, die sich in jedem Keimbeete entwickelt, tritt eine weitere Wärmequelle, die sogenannte Gährungswärme, auf, hervorgerufen durch Zersetzung organischer Substanz in Folge der Entwickelung der verschiedenartigsten Mikroorganismen. In minimalem Mafse findet eine solche Zersetzung selbst in den normalsten Haufen statt; aber erst, wenn durch ein Anstauen von Keimungswärme in den Malzhaufen der Keimling zu erhöhtem Stoffverbrauch und Bildung noch gröfserer Wärmemassen veranlafst wird, deren Beseitigung unter den gegebenen, physikalischen Verhältnissen nicht bewerkstelligt werden kann, steigt die Temperatur des Keimgutes bis zu dem Grade, dafs energische Säuerung eintritt, die Mikroorganismen sich rapide vermehren und die anormale Erwärmung einleiten. Fast immer wird in letzterem Falle auch eine starke Schimmelvegetation beobachtet, aber selbst bei Abwesenheit einer solchen schreitet die Gährung zweifellos fort, und die Gährungsproducte können schon durch üblen Geruch der Tennenluft und des Grünmalzes wahrgenommen werden. Bei einer weiteren Steigerung der Temperatur, deren Regelung nach einmal eingetretenem, abnormem Wärmen der Haufen immer schwieriger wird, werden die letzten Kräfte des Keimlings schnell verbraucht, er stirbt ab. Fällt mit diesem Absterben nicht ein bedeutendes Zurückgehen der Temperatur zusammen, so werden durch andauernde Gährung selbst durch den Darrprocefs nicht zu entfernende Gährungsproducte in solcher Menge gebildet, dafs sie den Werth des Darrmalzes auf das Schwerste schädigen.

In der Praxis erfolgt die Beseitigung der entstehenden, oben angeführten, überflüssigen Wärmemengen fast ausschliefslich durch Wasserverdunstung, denn durch blofse Uebertragung von Wärme an die Tennenluft lassen sich nur verschwindende Bruchtheile derselben entfernen. Da nun die Tennenluft ununterbrochen von Seiten des Keimgutes bis zur vollständigen Sättigung mit Wasserdampf versehen wird, also immer einen hohen Grad von Feuchtigkeit besitzt, so sinkt damit die Intensität der Wasserverdunstung und wächst die Gefahr der Anhäufung von Keimungswärme innerhalb der Haufen. Durch richtige Ventilation, bezw. durch Einführung von kalter und relativ trockener Luft in den Tennenraum allein kann man eine Stauung der Wärme in den Keimbeeten verhindern, und das abnorme Wärmen der Haufen ist mit Luft von hohem Feuchtigkeitsgehalte und hoher Temperatur nicht zu bekämpfen. Nach

den Erfahrungen Kleinke's[1])[2]) ist ein hoher Grad von Feuchtigkeit in der Tennenluft bei 4 bis 6° R. wegen der bei dieser Temperatur weit ruhiger verlaufenden Athmung des Malzes und der entsprechend verringerten Wärmeentwickelung nicht zu fürchten, während ein solcher bei 8 bis 10° R. schon sehr gefährlich werden kann. Verfasser glaubt, dafs in der Mälzerei dem Hygrometer neben dem Thermometer ein hervorragender Platz gebühre, und dafs durch sorgfältig mittelst beider Instrumente in der Tennenluft wie in den Keimbeeten ausgeführte Untersuchungen die Grundlagen für eine erhöhte Fabrikationssicherheit der Tennenmälzerei gewonnen werden können.

Schon seit langer Zeit bemüht man sich allerdings, den eben besprochenen und anderen unangenehmen Erscheinungen, die beim Betriebe der Tennenmälzerei sich zeigen, durch Verbesserung der Ventilationsanlagen, durch Benutzung von sogenannten Nebelapparaten, durch Einführung von gekühlter und über nasse Gewebe geleiteter Luft oder durch directe Kühlung der Tennenluft mit Eismaschinen während der warmen Jahreszeit zu begegnen; aber erst neuerdings hat man nach Reinke[3]) dazu gegriffen, die Lüftung der Tennen nach dem Muster der pneumatischen Mälzerei durchzuführen. Bei den von Linz-Rawitsch in Anlehnung an das Galland'sche System getroffenen Einrichtungen zwingt man mittelst kräftig wirkender Exhaustoren die Luft, eine Reihe von Koksthürmen zu durchstreichen, in welche man durch Streudüsen Wasser in feinster Vertheilung hineinprefst, und erreicht auf diese Weise die Sättigung derselben mit Wasserdampf neben gleichzeitiger Abkühlung, sowie die Entfernung von Staub und Organismen. Durch in regelmäfsigen Abständen angeordnete Oeffnungen tritt die so vorbereitete Luft an einer Seite des Tennenraumes in einer Höhe von 50 cm über dem Boden auf die Tenne, streicht über die Keimbeete und wird auf der entgegengesetzten Seite durch etwas niedriger gelegene Canäle abgeführt. Die vorhandenen Vorkehrungen gestatten, die gesammte Tennenluft achtmal pro Stunde zu erneuern. Nach diesem Verfahren gelang es, bei besserer Raumausnutzung und höherer Haufenführung bis in den Mai und Juli hinein ein Malz von gutem Gewächs und tadelloser Beschaffenheit zu erzeugen, welches dem gleichzeitig hergestellten Trommelmalz in keiner Beziehung nachstand. Diese vorzüglichen Resultate in Verbindung mit der leicht auch in bereits im Betriebe befindlichen, kleineren Mälzereien einzuführenden Arbeitsweise werden voraussichtlich dem Verfahren um so schneller weitere Verbreitung ver-

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1893, Nr. 6, S. 133. — [2]) Ibid. Nr. 7, S. 157. — [3]) Ibid. Nr. 29, S. 763.

schaffen, als dasselbe unter günstigen Bedingungen noch bedeutend gesteigerten Ansprüchen genügen dürfte.

Die neueren Verbesserungen in der pneumatischen Mälzerei, besonders beim Galland'schen System, bestehen in der Verwerthung zuverlässiger Erfahrungen über den nöthigen Weichegrad, die erforderliche Ruhe in den Keimtrommeln, in der zweckmäſsigen Durchlüftung der tief liegenden Malzschichten und in gut wirkenden Vorrichtungen zur Verhinderung der Vereisung der Wasser-Koks-Schächte bei starkem Froste. Eine solche Vereisung wurde besonders häufig seit Anwendung der Streudüsen, mittelst deren man geringe Wassermengen scharf zerstäubt, beobachtet und in neuerer Zeit durch Benutzung warmen Wassers und vorgewärmter Luft verhindert.

Während in Deutschland die pneumatische Mälzerei zur Zeit kaum noch über die ersten Entwickelungsstadien hinaus ist, giebt man in den Vereinigten Staaten sich mit den Vortheilen dieser Arbeitsweise nicht mehr zufrieden, sondern ist bereits mit Einführung der thermo-pneumatischen Mälzerei[1]) beschäftigt. Dieser thermo-pneumatische Apparat wird nach Patenten von J. A. Tilden durch die Hersey Manufacturing Co., South-Boston, hergestellt, ähnelt der Galland'schen Malztrommel und ist aus zwei concentrischen Cylindern mit durchlochten Wandungen und Böden zusammengesetzt, in deren Zwischenraum die vorher in einem Quellstock eingeweichte Gerste unter Hindurchströmen kühler, feuchter Luft bei ununterbrochener, automatischer Behandlung zum Keimen gebracht, nach beendigter Mälzung durch Zuführung eines trockenen Luftstromes geschwelcht, durch schweflige Säure gebleicht und endlich durch gut regulirbaren Eintritt heiſser Luft gedarrt wird. In dem Boden des ganz aus Stahl gefertigten, auf Rollrädern ruhenden und mit Vorrichtungen zur Regulirung der Drehungsgeschwindigkeit versehenen Apparates befindliche, mit Glasscheiben verschlieſsbare Oeffnungen ermöglichen die Beobachtung des Malzes und die Probenahme während des Betriebes. Die Leistungsfähigkeit beträgt etwa 90 Centner eines hellen, schimmelfreien Darrmalzes in sechs bis sieben Tagen.

Die Bemühungen, unter Benutzung der alten Darrconstructionen hocharomatische Malze durch Einschränkung des Luftzuges bei Beginn des Darrens und durch höheres Auftragen desselben auf die Horden zu erzeugen, haben nach vielfachen Erfahrungen häufig die Bildung flüchtiger Fettsäuren und damit die Gewinnung eines ranzigen Malzes zur Folge gehabt. Nach Windisch[2]) dürfte es sich daher empfehlen, in der

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1893, Nr. 51, S. 1360. — [2]) Ibid. Nr. 3, S. 51.

ersten Zeit des Darrprocesses bei einem noch verhältnifsmäfsig hohen Wassergehalt des Malzes zwar einen möglichst starken Luftstrom durch dasselbe streichen zu lassen, ein zu weites Austrocknen des Malzes während dieser Zeit jedoch zu verhüten. Jedenfalls verdienen diese Verhältnisse die sorgfältigste Beachtung der Praktiker. Zur Erhöhung der Aromabildung dagegen kann man nach Prior[1]) die Eigenschaft frischen Malzes, sich bei längerer Lagerung in hohen Schichten bis zur Verkohlung oder gar bis zur Entzündung zu erhitzen, mit Vortheil verwenden. Durch ein Zusammensetzen des Darrgutes in Haufen etwa zwei Stunden vor dem Abräumen der Darre vollziehen sich selbst noch in lichten, vielfach bei sehr niedriger Temperatur und kurzer Darrdauer hergestellten Malzen diejenigen günstigen Veränderungen, welche sonst nur hohe Temperatur und lange Darrdauer bewirken und welche bei der späteren Verarbeitung des Malzes und der Beschaffenheit des fertigen Bieres vortheilhaft zur Geltung kommen.

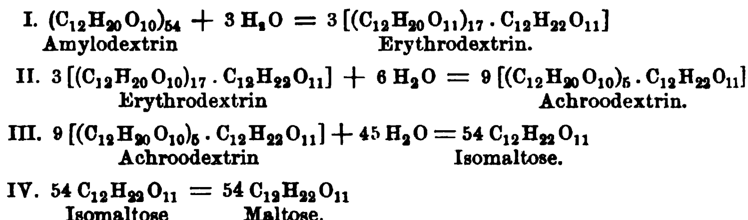
Bezüglich der im Darrmalze vorgebildeten Kohlehydrate sind von Düll[2]) und Jais[3]) Untersuchungen ausgeführt, welche ergaben, dafs dieselben, abgesehen von den in geringer Menge vorhandenen Röstproducten der Zuckerarten und dem Gummi, lediglich aus Rohrzucker und Invertzucker bestehen. Jalowetz[4]) wies Rohrzucker, Maltose, Dextrose und Dextrin, Ehrlich[5]) aber Rohrzucker, Invertzucker und Maltose nach. Keinem dieser Chemiker gelang der Nachweis von Isomaltose. Im Caramelmalze hingegen wurden von Prior[6]) 2,5 Proc. Rohrzucker, 11 Proc. Maltose und Invertzucker, 13 Proc. Isomaltose und 31,3 Proc. Dextrine, Röstproducte etc. aufgefunden. Windisch[7]) bespricht diese Arbeiten und glaubt, dafs im Hinblick auf die schwer in Einklang zu bringenden Resultate erneute Untersuchungen des Darrmalzes sich unbedingt vernothwendigen.

Maischprocefs. Im letzten Jahre hat Lintner in Gemeinschaft mit Düll seine Arbeiten über den diastatischen Stärkeabbau zum Abschlufs gebracht, deren Ergebnisse er in den Berichten der deutschen, chemischen Gesellschaft, Jahrgang 26, Seite 2533, veröffentlicht. Bei allen von den beiden genannten Forschern durchgeführten Versuchen wurden fünf wohl charakterisirte Körper erhalten, drei Dextrine, welche unter den Namen Amylo-, Erythro- und Achroodextrin bereits bekannt sind, Isomaltose und Maltose. Die mit grofsen Schwierigkeiten verknüpfte

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1893, Nr. 3, S. 51. — [2]) Ibid. Nr. 4, S. 70. — [3]) Ibid. Nr. 45, S. 1197. — [4]) Fünftes Heft der Mittheilungen der österreichischen Versuchsstation für Brauerei und Mälzerei in Wien 1893. — — [5]) Bierbrauer 1893, S. 5037. — [6]) Wochenschrift f. Brauerei 1893, Nr. 47, S. 1245. — [7]) Ibid. Nr. 51, S. 1358.

Isolirung und Reindarstellung dieser Producte, die Bestimmung ihrer Molekulargewichte, ihr Reductions- und Drehungsvermögen, wie auch ihre sonstigen Reactionen und Eigenschaften hat Lintner genau beschrieben. Nach ihm tritt als erstes Spaltungsproduct der Stärke, welche aus einer Vereinigung hochmolekularer Complexe besteht, das Amylodextrin $[(C_{12}H_{20}O_{10})_{54}]$ auf; dasselbe zerfällt bei weiterer Einwirkung der Diastase unter Aufnahme von Wasser in Erythrodextrin $[(C_{12}H_{20}O_{10})_{17} . C_{12}H_{22}O_{11}]$, aus welchem unter denselben Bedingungen sich Achroodextrin $[(C_{12}H_{20}O_{10})_{5} . C_{12}H_{22}O_{11}]$ bildet. Das letztere wird in Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, und diese schliefslich in die isomere Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, umgewandelt, so dafs der Stärkezerfall in folgenden Phasen verläuft:



I. $(C_{12}H_{20}O_{10})_{54} + 3\,H_2O = 3\,[(C_{12}H_{20}O_{11})_{17} . C_{12}H_{22}O_{11}]$
Amylodextrin — Erythrodextrin.

II. $3\,[(C_{12}H_{20}O_{10})_{17} . C_{12}H_{22}O_{11}] + 6\,H_2O = 9\,[(C_{12}H_{20}O_{10})_{5} . C_{12}H_{22}O_{11}]$
Erythrodextrin — Achroodextrin.

III. $9\,[(C_{12}H_{20}O_{10})_{5} . C_{12}H_{22}O_{11}] + 45\,H_2O = 54\,C_{12}H_{22}O_{11}$
Achroodextrin — Isomaltose.

IV. $54\,C_{12}H_{22}O_{11} = 54\,C_{12}H_{22}O_{11}$
Isomaltose — Maltose.

Diese Zersetzungen vollziehen sich indessen gleichzeitig, so dafs man schon beim Beginn der Einwirkung der Diastase alle Reactionsproducte neben einander nachweisen kann. In einem bestimmten Stadium des Processes, wenn ziemlich zwei Drittel des Achroodextrins in Maltose verwandelt sind, findet nach Lintner's und anderweitigen, früheren Beobachtungen selbst unter günstigen Temperaturverhältnissen keine wesentliche Neubildung von Maltose mehr statt, und der Verfasser nimmt daher an, dafs schon beim Zerfall des Erythrodextrins in Achroodextrin sofort zwei Moleküle des letzteren in Isomaltose bezw. Maltose übergehen, während das dritte Molekül gegen Diastase widerstandsfähiger wird. Diese letztere Form des Achroodextrins wie auch die Isomaltose entstehen besonders bei höheren Temperaturen (70°) in gröfseren Mengen, dagegen kann unter besonders günstigen Bedingungen, zu denen reichlich vorhandene Diastase und deren längere Einwirkung bei niedriger Temperatur gehören, sämmtliches Achroodextrin in Maltose umgewandelt werden.

Auf Grund der Resultate seiner Arbeiten, der besprochenen fünf Körper, behauptet Lintner, dafs die Amyloine oder Maltodextrine entweder aus reiner Isomaltose oder aus einem Gemenge derselben mit Dextrin bestehen, dafs also die Hypothese von Brown und Morris über den Abbau des Stärkemoleküls und die auf einander folgende Bildung der genannten Körper nicht mehr

aufrecht erhalten werden kann. Das Auftreten der Isomaltose vor der Maltose läfst ferner vermuthen, dafs die Dextrine und damit die Stärke aus Isomaltosegruppen zusammengesetzt sind.

Hopfen. Von den Hopfenbestandtheilen wirkt die Hopfengerbsäure eiweifsfällend und damit indirect conservirend. Unter allen Körpern, die sich im Hopfen vorfinden, war der Gerbstoff bisher am wenigsten untersucht, wenngleich Etty denselben bereits früher in reiner Form dargestellt, seine chemische Zusammensetzung ermittelt und neben ihm noch eine ähnliche Substanz, das Hopfenphlobaphen, nachgewiesen hatte. Phlobaphen (Rindenfarbstoff) ist eine gemeinsame Bezeichnung für dunkel gefärbte Zersetzungsproducte der Gerbstoffe, welche in vielen Baumrinden aufgefunden wurden. Das Verhalten dieser beiden Verbindungen gegen Eiweifskörper hatte Etty jedoch nicht studirt, und in Gemeinschaft mit Goldiner unternahm es daher Hayduck[1]), die Lösung dieser Frage herbeizuführen. Der zunächst im Gemenge mit Phlobaphen gewonnene, mittelst Essigäthers von letzerem getrennte Gerbstoff stellt in reinem Zustande ein hellgelblich graues Pulver von schwach bitterem, später herbem und zusammenziehendem Geschmack dar. In kaltem und heifsem Wasser leicht löslich, vermittelst Eisenchlorid noch in Spuren durch intensiv grüne Färbung nachweisbar, giebt derselbe sofort in einer Lösung von Eiweifskörpern, wie sie sich im Biere vorfinden, einen selbst in der Kälte theilweise löslichen Niederschlag, welcher in der Hitze sich klar löst und beim Erkalten wieder erscheint. Das Phlobaphen ist ein dunkelrothbraunes, in kaltem und heifsem Wasser und verdünntem Alkohol nur theilweise lösliches Pulver; etwa 50 Proc. desselben sind in diesen Lösungsmitteln und auch in Maltoselösungen und Bierwürzen unlöslich. Der im Wasser mit dunkelbrauner Farbe lösliche Antheil besitzt herben, zusammenziehenden Geschmack, erzeugt in Eiweifslösungen der gedachten Art in kaltem und heifsem Wasser völlig unlösliche Fällungen und fällt gleich dem Tannin gelöste Eiweifs-Gerbstoffverbindungen. Die Ausscheidung der Eiweifskörper aus den Maischen und Würzen findet daher in der Weise statt, dafs beim Kochen der Maischen das Albumin gerinnt, später nach dem Hopfenzusatz ein Theil der löslichen Kleberbestandtheile mit dem Phlobaphen verbunden ausfällt, ein weiterer Antheil der letzteren aber durch den Gerbstoff beim Abkühlen der Würzen beseitigt wird. Bei der Löslichkeit der Gerbstoff-Eiweifsverbindung ist es erklärlich, dafs noch im fertigen Biere Eiweifs neben Gerbstoff vorhanden ist; verschiedene Biere enthielten 0,01 bis 0,02 Proc. Gerbstoff. Da der letztgenannte Bestandtheil in den übrigen Ma-

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1893, Nr, 30, S. 813.

terialien der Brauerei in löslicher Form sich nicht vorfindet, so ist der Hopfen der einzige gerbstoffliefernde Rohstoff. Hayduck fand nach der von Schröder modificirten Löwenthal'schen Methode auffallend grofse Unterschiede im Gerbstoffgehalt von Hopfensorten ($1^1/_2$ bis 3 Proc.), in sechs Jahre altem, unter schlechtem Verschlufs aufbewahrtem Hopfen nur 0,5 Proc.; alte Hopfen werden mithin bei mangelhafter Aufbewahrung gerbstoffärmer, weil der Gerbstoff an der Luft in unlösliche, für die Brauerei werthlose Form übergeht.

Aus diesem Grunde und weil der Sauerstoff der Luft auch auf andere Hopfenbestandtheile noch schädigende Wirkungen ausübt, ist gegen die bisher vereinzelt wohl angewandte Lagerung der einzelnen Hopfenballen in evacuirten und dann mit Kohlensäure gefüllten Gefäfsen vom theoretischen Standpunkte Nichts einzuwenden; praktisch war jedoch diese Methode wegen der dazu erforderlichen grofsen Anzahl schwerer und kostspieliger Behälter kaum verwerthbar. Matthew Algernon Adam[1][2]) hat nun einen leicht transportablen Apparat construirt, dessen Einrichtung die Ueberführung der von Luft befreiten Ballen in mit Kohlensäure gefüllte Lagerräume gestattet.

Kühlung der Würze. Während des Verweilens der fertig gekochten Würzen auf den früher ausschliefslich gebräuchlichen Kühlschiffen vollzieht sich bei hohen Temperaturen eine Bindung des Sauerstoffs der Luft mit den Hopfenharzen[3]) und der Hopfengerbsäure[4]), welche Reactionen auf Gelägerbildung und spätere Abscheidung der Hopfenharze bei der Gährung von grofsem Einflusse sind, bei niedrigen Wärmegraden wird der Sauerstoff dagegen nur mechanisch von der Würze aufgenommen und dient ausschliefslich zur Ernährung der Hefe während der ersten zwölf Stunden, so lange dieselbe ihren Sauerstoffbedarf durch Zersetzung von Zucker noch nicht decken kann. Bei den Bemühungen, die wegen häufiger vorkommender Infectionen der Würzen gefährlichen Kühlschiffe durch andere geeignete Apparate zu ersetzen, hat man nun oft die Erfahrung machen müssen, dafs je nach der Art und Weise und dem Grade der Lüftung neben Veränderungen der Farbe der Würze zu niedrige oder zu hohe Vergährungsgrade, mangelhafte Klärung und leerer und fader Geschmack der Biere hervorgerufen wurden. Diese Nachtheile der neueren Apparate hat man nach Leugering[5])[6]) vorzugsweise dem Umstande zuzuschreiben, dafs man bei den bisherigen Constructionen, bei denen man die Würzen entweder direct

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1893, Nr. 51, S. 1362. — [2]) Englisches Patent 1892, Nr. 20792. — [3]) Wochenschrift f. Brauerei 1893, Nr. 27, S. 697. — [4]) Ibid. Nr. 30, S. 816. — [5]) Ibid. Nr. 16, S. 385; Nr. 18, S. 449; Nr. 33, S. 893. — [6]) D. R.-P. 67843 v. 24. Febr. 1892.

von der Pfanne oder nach Passirung derselben durch den Hopfenseiher in den Sammelbottich pumpte und sie hier unter Einleiten eines Luftstromes vorkühlte, weder die erwünschte schnelle Abkühlung, noch vollständiges Absetzen des Trubes erreichte. Unter diesen Bedingungen bleibt die Würze zu lange Zeit unter dem Einflusse einer hohen Temperatur und hierdurch ändern sich Geschmack und Farbe wesentlich ungünstig. Leugering hat daher zwischen Hopfenseiher und Sammelbottich in die Rohrleitung einen vorzüglich wirkenden Kühler und Vorrichtungen zur Lufteinführung eingesetzt, vermittelst deren schnelle Kühlung auf 50° C. und beliebige Sättigung mit keimfreier Luft oder mit Sauerstoff leicht zu erreichen sind. Im Sammelbottich sondert sich aus der Würze das Geläger ab, während keimfreie Luft über die Flüssigkeitsoberfläche geblasen wird, und es werden hier auch die feinen Trubtheilchen, die bereits bei 50° C., vielleicht sogar, angeregt durch die Gegenwart des groben Trubes, in verstärktem Maſse sich ausscheiden, niedergerissen und dadurch die Menge des gebildeten Gelägers oft um das Doppelte vermehrt. Dieser feine Trub besteht aus Gerbstoff-Eiweiſsverbindungen, Hopfenharzen, also schmeckenden Stoffen, welche recht wohl, wenn sie bei der Klärung der Würze nicht entfernt werden, Geschmacksveränderungen des Bieres hervorrufen können. Jedenfalls wird aber durch Benutzung des groben Trubes als Klärmittel eine Entbitterung des Bieres herbeigeführt, und das Kühlverfahren nach Leugering vermag zweifellos einen Einfluſs auf die zu verwendenden Hopfengaben auszuüben.

Gährung. Wie bekannt, ist man durch Anwendung verschiedener Heferassen im Stande, die Zusammensetzung der Würzen in Bezug auf vergährbare Kohlehydrate festzustellen und damit die Endpunkte der Haupt- und Nachgährung zu bestimmen. Diese für die Praxis direct werthvolle, von Delbrück ausgearbeitete, physiologische Methode hat derselbe[1]) in Gemeinschaft mit Hanow neuerdings auch auf die Bestimmung der in den Würzen vorhandenen, assimilirbaren Eiweiſskörper mit Erfolg angewandt. Von den verschiedenen Hefesorten vermochten starke Brennereihefe 61 Proc., Hefe Frohberg 55 Proc., Hefe Saaz 46 Proc. des Eiweiſses der untersuchten Betriebswürzen aufzunehmen; es müssen also nothwendig drei Gruppen von Eiweiſsstoffen in denselben vorkommen und zwar: 1) ganz unverdauliche, 2) nur für starke Hefen verdauliche und 3) für schwache Hefen verdauliche Eiweiſskörper. Da nun die Haltbarkeit des Bieres in erster Linie von dem Eiweiſsgehalt desselben, in zweiter von der Entfernung der vergährbaren Kohlehydrate bis zu der für die Praxis zulässigen

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1893, Nr. 30, S. 810.

Grenze abhängig ist, so ist bei Herstellung haltbarer Biere nicht nur auf Erreichung eines bestimmten Vergährungsgrades, sondern vorzugsweise auch auf möglichst völlige Beseitigung der verdaulichen Eiweifskörper unter Anwendung von Reinzuchthefe das Hauptgewicht zu legen, weil nur bei Gegenwart der letztgenannten Stoffe neben Zucker sich in Folge nie ganz auszuschliessender Infectionen wilde Hefen in gröfserer Menge zu entwickeln und starke Trübungen zu veranlassen vermögen. Bei Einhaltung gleicher Maischtemperaturen werden von den stickstoffhaltigen Substanzen aller Malzsorten annähernd gleiche Procentsätze verdaulich, so dafs die Verwendung eiweifsarmer Gerste zum Mälzen schon wegen der durch die Hefe zu bewältigenden, geringeren Eiweifsmengen zweckmäfsig ist, und zweifellos wurden bisher in den Jahren, welche eiweifsarme Gerste lieferten, haltbarere Biere gewonnen. Bei dem heutigen Stande der Gährungstechnik indessen dürften sich auch eiweifsreiche Malze sicherer verarbeiten lassen, wenn durch entsprechende Lüftung und höhere Temperatur die Hefe zu energischer Vermehrung und damit zur Assimilirung des verdaulichen Eiweifses gezwungen wird. Von den in den vergohrenen Würzen verbleibenden, gelösten, unverdaulichen Eiweifskörpern bedingen nach Wahl[1]) die Peptone die Schaumhaltigkeit des Bieres. Windisch[2]) ist anderer Ansicht und vermuthet, dafs die Albumose, ein Eiweifskörper, welcher nicht so weit abgebaut ist, als das Pepton, die Ursache dieser Erscheinung sein kann. Die Albumose wird durch dreistündiges Erhitzen von Eiweifs unter Druck neben löslichem Eiweifs im Grossen gewonnen, und einer Lösung dieses Präparates kommt in hohem Mafse auch bei sehr starker Verdünnung die Eigenschaft der Bildung eines kräftigen und beständigen Schaumes selbst dann noch zu, wenn alles lösliche Eiweifs durch Säuren völlig aus demselben entfernt ist. Derartige Stoffe müssen sich im Biere vorfinden; denn es ist anzunehmen, dafs durch das Kochen der Würzen im Hopfenkessel bereits coagulirtes Eiweifs mindestens in demselben Grade löslich wird, wie dies bereits bei anhaltendem Kochen mit Wasser der Fall ist. Von Einflufs können aufserdem sein die Veränderungen eiweifsartiger Stoffe, z. B. des Lecithins, beim Kochprocefs und bei der Gährung, ferner die durch den Stoffwechsel der Hefe gebildeten Eiweifskörper und das Nucleïn der Hefe, welches theilweise jedenfalls in das Bier übergeht. Nur das Studium dieser aus dem Biere selbst zu isolirenden Körper würde diese Frage entscheiden können.

Als Mittel für die vortheilhafteste Abkürzung der Gährzeit im Gährkeller empfiehlt Delbrück[3]) die Vergröfserung der

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1893, Nr. 51, S. 1358. — [2]) Ibid. Nr. 52, S. 1383. — [3]) Ibid. Nr. 29, S. 776.

Hefegaben, das Drauflassen von frischer Würze zu bereits in Gährung befindlichen Bottichen, sowie eine wärmere Gährungsführung. Die bisher übliche, bei inficirter Hefe gerechtfertigte, kalte Führung ist bei Anwendung von Reinzuchthefe und keimfreier Würze von geringerem Werthe, und man würde zweckmäfsiger und sicherer arbeiten, wenn man zunächst allerdings die niedrige Anstelltemperatur beibehielte, um die in der Kälte ausgeschiedenen Eiweifskörper durch die Hefe festzuhalten und ihre abermalige Lösung bei höheren Wärmegraden und dadurch eine spätere Trübung im Lagerkeller zu verhüten, dann aber bei flotter Temperaturentwickelung und energischer Hefevermehrung die Vergährung im Bottich derartig zu Ende führte, dafs auf dem Lagerfafs sich eine eigentliche Nachgährung gar nicht mehr vollziehen, sondern nur noch ein Reifen des Bieres stattfinden kann. Die sichere, vom unrationellen Aufkräusen oder von der Gegenwart gröfserer Quantitäten gährungsfähiger Stoffe unabhängige Beschaffung der für den Consum und die Haltbarkeit des Bieres erforderlichen Kohlensäure vernothwendigt dann allerdings eine starke Abkühlung der bei hoher Temperatur vergohrenen Würze vor Ueberführung in das Lagerfafs mit Hülfe des in Süddeutschland längst gebräuchlichen Zwischenkühlers, ein Schlauchen des Bieres durch das Zapfenloch und endlich, wenn erforderlich, ein Carbonisiren des consumreifen Productes im Lagerfafs oder auf dem Wege vom Lagerfafs ins Versandfafs. Für letzteren Zweck sind in den Vereinigten Staaten besonders zur Carbonisirung der nach dem Pfaundler'schen Vacuumgährverfahren hergestellten Biere Apparate construirt, welche die Zufuhr bestimmter Kohlensäuremengen genau reguliren.

Nach einem von Francis Watt[1]) auf dem internationalen Brauercongrefs in Chicago gehaltenen Vortrage werden bei diesem interessanten Verfahren die höchstens auf 6 bis 8° R. abgekühlten Würzen in gewöhnlichen Gährbottichen mit gesunder, reiner Hefe (etwa 3 Proc. des Extractes) angestellt und nach Verlauf von zwölf Stunden bei Auftreten der Kräusen in mit Stahl überzogene Fässer gepumpt, welche mit Vacuumapparat und Vorrichtung zur regelmäfsigen Zufuhr filtrirter Luft versehen sind. Die Temperatur wird genau auf 3½° R. gehalten; das Vacuum beträgt 20 Zoll. Unter fortwährender Entfernung der gebildeten Kohlensäure und der eingeführten Luft verläuft die Gährung so kräftig, dafs am vierten Tage die Temperatur auf 9½° R. gestiegen ist, am sechsten Tage die Kühlvorrichtungen in den Fässern in Thätigkeit gesetzt werden müssen und durchschnittlich die ganze Operation in zehn Tagen vollendet ist. Die Biere sind dann, auf 3° R. abgekühlt, consumreif und können entweder im Spähnfafs in gewöhnlicher Weise mit Kräusen

1) Wochenschrift f. Brauerei 1893, Nr. 30, S. 823.

behandelt oder sofort nach beendigter Gährung filtrirt, bei $1^1/_2$ bis 2^0 R. mit der aufbewahrten Gährungskohlensäure carbonisirt und nach 36stündigem Lagern in Lagergefäfsen ausgestofsen werden. Das Verfahren gestattet also innerhalb des fünften Theiles der bisher erforderlichen Zeit und nur eines Drittels des Gährungsraumes die Herstellung rein schmeckender, gut vergohrener, haltbarer Biere.

4. Spiritusfabrikation.

In dem Berichtsjahre liegen einige Arbeiten von ganz besonderem Interesse vor, welche wir daher eingehender zu besprechen haben werden. Es sind dieses die schon im Vorjahre begonnenen und im letzten Jahre fortgesetzten Untersuchungen über die Reinzuchthefe, über die Anwendung der Flufssäure, über die Ursache und Bekämpfung der Schaumgährung und über die Malzbereitung, denen sich noch eine Arbeit, welche auch ein hervorragendes theoretisches Interesse beanspruchen kann, anschliefst, nämlich die bedeutsamen Untersuchungen von Lintner und Düll über den Abbau der Stärke, über welche wir bereits in dem Abschnitte „Bier“ berichtet haben.

Reinzucht der Hefe. In Bezug auf die Reinzuchthefe[1]) können wir uns kurz fassen, da die neuen Beobachtungen lediglich eine Bestätigung der schon im vorigen Berichte mitgetheilten Erfahrungen bilden, welche dahin gehen, dafs von den vier von der Hefereinzuchtanstalt zum Versuch gezüchteten Rassen die Rasse II sich am allerbesten in der Praxis bewährte. Ueber diese Rasse II lauten die Berichte aus der Praxis einstimmig dahin, dafs die Vergährung von Kartoffelmaischen mit der Reinzuchthefe um $^1/_2$ bis 1 Proc. besser, die Säuerung wesentlich geringer, der Spiritusertrag um 15 bis 20 Liter pro Bottich von 3000 Litern höher gewesen sei, und vor allen Dingen wird betont, dafs die Ausbeute eine gleichmäfsig gute gewesen sei, selbst unter ungünstigen Verhältnissen, so dafs, da die Zahl dieser Berichte eine aufserordentlich grofse ist, an den mit der Reinzuchthefe erzielten günstigen Erfolgen nicht entfernt mehr zu zweifeln ist.

Soweit war also die Sache glatt und gut, nur mit der einzigen Ausnahme, dafs an vielen Stellen die Beobachtung gemacht wurde, dafs die Reinzuchthefe II eine grofse Neigung zur Schaumgährung in den Maischen hervorrief, so dafs diese unangenehme

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1893, 16; Ergänzungsheft S. 25, ferner S. 245 u. 301.

Gährungsform an manchen Stellen kaum zu bannen war und gewisse Verluste nicht vermieden werden konnten.

Diese Beobachtung ist nun von dem allerhöchsten Interesse geworden, denn sie bildete die Veranlassung, dafs man nunmehr auf Delbrück's Anregung der Frage der Schaumgährung näher trat und hierüber ganz neue Beobachtungen machte, welche dazu geführt haben, dafs man das Wesen der Schaumgährung, soweit dasselbe von der Beschaffenheit der Hefe abhängt, nunmehr vollständig erkannt und daraus die Mafsregeln kennen gelernt hat, durch welche die Schaumgährung vermieden und die Gährung in richtige Bahnen gelenkt werden kann. Wir wissen jetzt, dafs die Erregung der Schaumgährung kein Vorwurf für eine Heferasse, sondern der Ausdruck einer frischen übersprudelten Kraft ist, so dafs man eher sagen kann, eine Hefe, welche unter gewissen Verhältnissen keine Neigung zur Schaumgährung hervorruft, kann kaum als eine gute und gährkräftige Rasse angesprochen werden. Jedenfalls können wir danach aber die Rasse II, trotz ihrer Neigung, Schaumgährung zu erregen, als eine vorzügliche anerkennen, und wir kommen daher zu dem Resultat, dafs vorläufig in der Rasse II das beste bisher Erreichbare geschaffen ist und ein Bedürfnifs des Ersatzes durch andere Rassen, da man die Schaumgährung nunmehr in den meisten Fällen bannen kann, nicht vorliegt.

Die Frage der Reinzuchthefe liegt jetzt so, dafs man, seit die Erkenntnifs gewonnen wurde, dafs es verschiedene Heferassen giebt, von denen die eine von der anderen durch ein stärkeres Gährvermögen unterschieden ist, nicht mehr jede beliebige Hefe verwenden darf, sondern man mufs sich mindestens die Ueberzeugung verschaffen, dafs eine in der betreffenden Brennerei vorhandene Hefe dasselbe leistet als die beste, zur Zeit von der Hefereinzuchtanstalt der Praxis zur Verfügung gestellte Hefe, und da die Erfahrung gezeigt hat, dafs man mit der eigenen Hefe nur in seltenen Fällen dieselben guten Erfolge erzielte (niemals aber bessere), als mit der Reinhefe, sollte mit der wilden Hefezucht in der Brennerei, nachdem einmal die rationelle Grundlage geschaffen ist, gründlich aufgeräumt werden, und man sollte allgemein unter Aufgabe der speciellen Liebhabereien zu der Anwendung der nunmehr als vollkommen bewährt befundenen Reinzuchtrassen übergehen.

Dafs die Anwendung der Reinzuchthefe nicht eine einzige der als nothwendig erkannten Mafsregeln der Hefeführung überflüssig macht, sondern dieselben noch mit vermehrter Sorgfalt, um die Hefe in der Brennerei nach Möglichkeit rein zu erhalten, ausgeführt werden müssen, soll noch besonders hervorgehoben werden.

Vermeidung der Schaumgährung. Wir haben im Vorstehenden schon auf die Untersuchungen über die Schaumgährung[1]) hingewiesen, und wir haben auch bereits im vorigen Jahre über die Anfänge dieser Untersuchungen berichtet und die Ansicht Delbrück's mitgetheilt, wonach die Gährungsform und insbesondere die Schaumgährung durch den physiologischen Zustand der Hefezelle bedingt sein soll. Die Fortsetzung dieser Untersuchungen hat nun wesentliche Aufklärungen gebracht über die Ursache der Schaumgährung insofern, als man im Gegensatze zu den früheren Annahmen nunmehr erkennen gelernt hat, dafs die Hauptursache in der Beschaffenheit der Hefe, d. h. in einer Rasseneigenthümlichkeit und in einem gewissen Ernährungszustande der betreffenden Rasse begründet ist. Andere Ursachen können zwar die Neigung zur Schaumgährung vergröfsern, aber das Hauptaugenmerk bei der Bekämpfung derselben mufs in Zukunft, nach den von Delbrück angeregten Untersuchungen, auf die Ernährung und Züchtung der Hefe gerichtet werden. Als Ursachen, welche die Neigung zur Schaumgährung vergröfsern, können folgende angeführt werden:

1. Die Art der verarbeiteten Kartoffeln, wonach im Allgemeinen die stärkemehlärmeren, aber auch aufsergewöhnlich stärkemehlreichen besonders zur Schaumgährung neigen.

2. Die Düngung, Bodenbeschaffenheit und Klima, wozu zu bemerken ist, dafs alle Einflüsse, welche zur Erzielung unreifer Kartoffeln führen, die Schaumgährung befördern.

3. Die Schaumgährung tritt bei Dünnmaischen stärker als bei Dickmaischen auf.

4. Zu leichtes, ungenügendes Dämpfen soll fast bei allen Kartoffelsorten Schaumgährung erzeugen.

5. Auch die Construction und Handhabung des Maischapparates ist von Einflufs auf die Schaumgährung. Hierüber finden sich neuerdings sehr interessante Angaben von Dams, Rempel, Cäsar u. A. Durch einen zu lebhaften Gang des Rührwerkes kann zweifellos unter gewissen Verhältnissen die Schaumgährung erzeugt werden, wenn Neigung dazu vorhanden ist, dieselbe verschwindet alsdann, wenn man das Rührwerk mit einer geringeren Tourenzahl gehen läfst. Offenbar hängt dies damit zusammen, dafs die Maische bei zu lebhafter Bewegung fein zerstäubt, stark mit Luft imprägnirt wird und hierdurch ebenfalls ein geiler Zustand der Hefe hervorgebracht wird, eine Beobachtung, wie sie schon längst bei den Siemens'schen Centrifugalmaischkühlern gemacht worden ist. Durch Ermäfsigung der Tourenzahl der Centrifugal-

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustr. 1893, 16, 9, 17, 25, 69, 77, 93, 382 und Ergänzungsheft S. 25.

maischwerke von etwa 240 auf 120 bis 160 in der Minute hört die Schaumgährung meistens auf.

6. Ob durch Unreinlichkeit, wie mehrfach behauptet wird, die Schaumgährung hervorgebracht werden kann, dürfte nach den neueren Erfahrungen billiger Weise zu bezweifeln sein.

7. Die Haupt- und grundlegende Ursache ist aber die Rasseneigenthümlichkeit und der Ernährungszustand der Hefe. Es ist von Delbrück vor Jahren sowohl mikroskopisch wie chemisch festgestellt, dafs die Schaumgährung an und für sich eine durchaus gesunde Gährungsform ist, und die Hefe, welche dieselbe hervorruft, keineswegs von kranker Beschaffenheit ist, wie man früher allgemein angenommen hatte, denn der Alkoholertrag der in Schaumgährung begriffenen Maischen, die Vergährung und die Ausbeute pro Kilogramm Stärkemehl ist im Allgemeinen eine sehr hohe, so dafs man die Schaumgährung nicht zu fürchten brauchte, wenn eben nicht die Gefahr vorläge, dafs durch das Uebergähren Verluste an Maische stattfinden.

Die in der Hefe liegenden Ursachen können nun zweierlei Art sein:

a) Die Rasseneigenthümlichkeit. In dieser Hinsicht haben die Beobachtungen, welche mit den vier Reinzuchthefen gemacht wurden, gezeigt, dafs die Rassen I und IV, welche langsame Gährung bewirken, wenig gährkräftig waren, niemals Schaumgährung verursachten, während die Rasse III und besonders die Rasse II, welche sich durch ein aufserordentlich starkes Gährvermögen auszeichnen, in hohem Grade die Schaumgährung begünstigen. Aus diesen Beobachtungen gewinnt man den Satz, dafs nur besonders gährkräftige Rassen eine Neigung zur Schaumgährung entwickeln können. Da nun ausschliefslich derartige Rassen für die Gährung in der Brennerei mit Erfolg gebraucht werden können, so folgt daraus, dafs jede gute Hefe von rechtswegen unter gewissen Verhältnissen Schaum entwickeln mufs, und dafs eine Hefe, welche solches nicht thut, für die Praxis der Brennerei nicht zu gebrauchen ist.

b) Die Ernährungs- und Entwickelungsverhältnisse der Hefe. Delbrück unterscheidet einen trägen und einen geilen Ernährungszustand der Hefe, in der Mitte liegt der normale Zustand. Geil ist die Hefe, wenn sie sich in der höchsten Sprossung und Vermehrung befindet, träge in dem entgegengesetzten Zustande. Die Geilheit wird hervorgerufen durch reichliche Ernährung mit passenden stickstoffhaltigen Nährstoffen und anderen Bestandtheilen, Lüftung, Bewegung, Temperatur, namentlich wenn sich die Hefe bei einer geringen Aussaat sehr stark vermehrt. Unter bestimmten Ernährungs- und Concentrationsverhältnissen kann in einem gewissen Raume nur eine gewisse Menge von Hefezellen

gebildet werden, nicht die ausgesäeten Hefezellen, sondern die neu entstandenen jungen Zellen sind sprofslustig. Träge wird eine Hefe durch die Einflüsse, welche die Vermehrung verhindern, also durch ungenügende Ernährung, aber auch durch eine starke Ansammlung von Alkohol oder Kohlensäure und auch durch eine sehr starke Hefeaussaat, denn diese macht die Neubildung zahlreicher Hefegenerationen und die Entstehung junger Hefezellen innerhalb gewisser Grenzen unmöglich.

Die Säureverhältnisse der Hefemaische wirken auch in der Weise ein, dafs eine zu geringe Säuremenge die Hefe träge, eine höhere sie sprofslustig und geil, und eine sehr hohe sie wiederum träge macht. Jedenfalls kann nur eine in lebhafter Sprossung begriffene Hefe, natürlich unter der Voraussetzung, dafs sie zu einer ganz besonders gährkräftigen Rasse gehört, Schaumgährung erregen, und hieraus ergeben sich folgende Gesichtspunkte:

1. Die Schaumgährung wird ganz besonders auftreten, wenn die Hefe in einem dünnen Hefegute bei schwacher Vergährung desselben, so dafs wenig Alkohol entsteht, geführt wird.

2. Das Vorstellen der Hefe mit süfser Maische, welches die Sprossung wieder einleitet und die Entstehung des geilen Zustandes befördert, wird ebenso die Schaumgährung befördern müssen.

3. Die Einhaltung einer niedrigen Endtemperatur bei der Hefevermehrung in den Hefegefäfsen wird ebenfalls die Schaumgährung befördern; eine hohe Endtemperatur von 24° R. bei der Hefebereitung, welche bekanntlich der Sprossung ein Ende setzt, wird dagegen die Schaumgährung beseitigen.

Diese Gesichtspunkte wurden auf Grund eines Preisausschreibens, welches der Verein der Spiritusfabrikanten 1893 erlassen hatte, gewonnen, und aus denselben hat man nun auch die Mafsregeln abgeleitet, durch welche man die durch den geilen Ernährungszustand der Hefe hervorgerufene Schaumgährung mit Sicherheit beseitigen kann. Wenn die oben angeführten Gesichtspunkte richtig sind, dann mufs es gelingen, mit einer sehr gährkräftigen Hefe die Schaumgährung nach Belieben hervorzurufen und sie andererseits auch wieder zu beseitigen, und dieses ist in der That gelungen.

Heinzelmann berichtet über Versuche in der Brennerei zu Dzialin, bei denen es dem Brennmeister Hecke gelang, nach Belieben eine schaumerzeugende Gährung herzustellen und der Hefe dieses Vermögen wiederum zu nehmen. Die Schaumgährung trat z. B. mit Sicherheit ein, wenn man das Hefegut dünn einmaischte und so, dafs es sich wenig erwärmte, nur eine kurze Zeit gähren liefs, so dafs eine schwache Vergährung um nur circa 6° B. bei einer Erwärmung von nur 4° R. eintrat; die Schaumgährung wurde noch mehr befördert, wenn man die Hefe vor dem Gebrauche bei 18 bis 20° R. mit süfser Maische vorstellte. Wenn dagegen ein

Hefegut concentrirt mit 22 bis 23° B. eingemaischt wurde und man die Gährung unter lebhafter Temperatursteigerung von 9 bis 10° R. um 16 bis 18° Balling, d. h. bis auf mindestens 4 bis 5° B. während einer längeren Zeit vergähren liefs, dann trat unter keinen Umständen mehr die Schaumgährung ein.

Wenn man nun die Verhältnisse der Hefeernährung wechselte, dann konnte man auch, zwar nicht gleich, aber spätestens doch am dritten Tage, die Neigung zur Schaumgährung in entsprechender Weise umkehren und beliebig beherrschen.

Wenn die im concentrirten Hefegut gezüchtete Hefe sehr oft unter einer sehr starken Vergährung bei einer sehr hohen Endtemperatur fortgepflanzt wurde, so erzeugte dieselbe schliefslich in der Hauptmaische das Gegentheil einer Schaumgährung, nämlich eine Deckengährung. Die Treber wurden nun durch die langsam entwickelte Kohlensäure an die Oberfläche gehoben, und erst wenn die Gährung lebhafter geworden war, sanken sie wieder unter, und die Gährung wurde wiederum normal; die Hefe war dann zu träge geworden und hatte an Vermehrungs- und Gährkraft eingebüfst; sie gab unter diesen Verhältnissen auch schlechte Alkoholausbeuten, aber sie liefs sich, wie ein Versuch von Heinzelmann lehrte, schnell wieder zu einer normalen Gährungserregung heranzüchten, wenn man sie nur einmal im Hefegut nicht auf 4 bis 5°, sondern auf 14 bis 15° B. vergähren liefs. Man kann also die normale Gährung durch geeignete Hefeführung nach der einen Richtung hin in die Schaumgährung, oder nach der anderen Seite in die zu träge Deckengährung verwandeln.

Die mikroskopische Untersuchung lieferte in diesen Fällen auch den Beweis, dafs man es bei der die Schaumgährung erregenden Hefe mit einer geilen, in aufserordentlich lebhafter Sprossung begriffenen Hefe zu thun hatte, während im anderen Falle eine ausgemästete, träge, wenig vermehrungslustige Hefe ausgesäet wurde. Durch diese Beobachtungen ist der endgültige Beweis geliefert, dafs, natürlich eine starke gährkräftige Heferasse vorausgesetzt, die Ursache der Schaumgährung in dem physiologischen Zustande der Hefe, den Delbrück als Geilheit bezeichnet, d. h. in einer grofsen Sprofslust begründet ist, und man kann danach die Mafsregeln, durch welche man die Schaumgährung mit Erfolg bekämpfen kann, oder, wie wir von weiteren Gesichtspunkten aussagen können, die Mafsregeln, unter denen eine gährkräftige Heferasse unter allen Umständen ernährt werden soll, folgendermafsen zusammenfassen:

1. Die Hefe darf nur in einem concentrirten Hefegut geführt werden, wie dasselbe durch die Verwendung von entschalter, concentrirter, süfser Maische zu gewinnen ist. Dasselbe soll eine Concentration von mindestens 20° B., wo möglich aber 22 bis 24° B.

zeigen. Die Verwendung von reiner Grünmalzhefe ist hierbei selbstverständlich ausgeschlossen.

2. Es versteht sich von selbst, dafs alle für eine rationelle Hefebereitung als nothwendig und nützlich erkannten Mafsregeln mit ganz besonderer Sorgfalt eingehalten werden müssen.

3. Die Hefe mufs sehr stark vergähren, mindestens um 14, wo möglich aber um 16° B., um viel Alkohol zu erzeugen. Die Vergährung mufs auf mindestens 4 bis 5° B. verlaufen; eine stärkere Vergährung ist meistens nicht schädlich, bei stärkerer Schaumgährung sogar erwünscht (selbst bis $1^1/_2$° B. nach Hesse), eine schwächere dagegen unter allen Umständen gefährlich. In Folge dessen darf die Gährungsdauer der Hefe nicht beschränkt werden, sondern es mufs ihr ausgiebig Zeit gegönnt werden (26 bis 30 Stunden).

4. Es mufs eine derartig starke Temperatursteigerung stattfinden, dafs die Endtemperatur 24 bis 25° R. beträgt, also an die Grenze der Vegetationstemperatur der Hefe herankommt.

5. Die Hefe darf nicht mehr kräftig gähren, wenn sie zur Verwendung gelangt.

6. Die Mutterhefe wird etwas früher als sonst abgenommen.

7. Ein Vorstellen der Hefe, welches die Sprofslust wiederum erregt, darf unter keinen Umständen stattfinden.

Eine so hergestellte Hefe entwickelt in der Hauptmaische folgende Eigenschaften:

1. Die Angährung wie die Hauptgährung verzögern sich.

2. Die Hauptgährung wird ruhiger und dauert etwas länger.

3. Eine Neigung zur Schaumgährung tritt auch bei gährkräftigen Heferassen hierbei nicht ein.

4. Der Bedarf an Steigraum wird ein aufsergewöhnlich geringer; es genügen nach Hesse-Wutzig für 24- bis 26procentige Maischen $5^1/_2$ bis 6, für 27- bis 28procentige höchstens 7 bis 8 cm Steigraum (natürlich bei Anwendung der Gährbottichrührkühlvorrichtungen).

5. Die Säurezunahme ist eine sehr geringe.

6. Da die Hefe an eine hohe Temperatur gewöhnt ist, soll man die letztere auch in der Hauptgährung auf 24 bis 25° steigern und hierdurch eine bessere Vergährung erzielen können.

7. Dagegen soll diese Art Hefe sehr empfindlich gegen alle Aenderungen in der Lebensführung, namentlich bezüglich der Anstelltemperatur im Hefegut sein.

Diese Anstelltemperatur soll von der höchsten Wichtigkeit sein; sie mufs so bemessen werden, dafs durch die Temperatursteigerung unter allen Umständen eine Endtemperatur bei der Gährung des Hefeguts von 24 bis 25° R. erreicht wird. Wenn hierbei nur niedrige Temperaturen erreicht werden, dann tritt leicht wiederum

Schaumgährung ein, die z. B. Hesse mit voller Sicherheit hervorrufen konnte, wenn die Endtemperatur der Hefe nur 20 bis 21° R. betrug. Hesse konnte sogar durch Regulirung der Endtemperatur die Zeit, zu welcher sich Schaum in der grofsen Maische einstellte, beliebig voraussagen.

Anwendung der Flufssäure. Von hervorragender Bedeutung scheinen die neuesten Untersuchungen über die Anwendung der Flufssäure zu sein. Die Anwendung der Flufssäure auf Grund der Untersuchungen von Effront geschah bisher in der Weise, dafs man der Maische unter geeigneten Vorsichtsmafsregeln eine gewisse Menge Flufssäure zusetzte. Wir haben über dieses Verfahren und die damit erzielten günstigen Erfolge bereits mehrfach an dieser Stelle berichtet und führen hier zur Ergänzung und zum Verständnifs des weiter unten zu besprechenden neuen Verfahrens nur noch das Folgende an.

Die Mikroorganismen sind die gefährlichsten Feinde der Gährung, und eine grofse Zahl von Mafsregeln, namentlich bei der Hefeführung, hat den ausgesprochenen alleinigen Zweck, diese gährungsstörenden Mikroorganismen von der Hefe und Maische fernzuhalten oder sie, wenn ihre Anwesenheit unvermeidlich ist, zu unterdrücken. Dahin gehört die lästige Milchsäuregährung der Maische, die Einhaltung gewisser, an und für sich wenig erwünschter hoher Temperaturen und dergleichen, und man ist daher schon seit langer Zeit bestrebt gewesen, diese Niederhaltung der Mikroorganismen durch Antiseptica, welche man bei der Hefebereitung und der Gährung zusetzte, vorzunehmen, aber bis vor Kurzem ohne einen guten und sicheren Erfolg; der Ersatz der Milchsäure in dem Hefegut durch Mineralsäuren hat sich z. B. durchaus nicht bewährt, da die Gährthätigkeit der Hefe hierunter aufserordentlich litt. Erst in neuerer Zeit ist diese Frage wieder durch die Entdeckung der sehr starken antiseptischen Eigenschaften der Flufssäure und der Fluoride und ihre Anwendung in der Brennerei durch Effront brennend geworden.

Es ist ein Verdienst von Effront, dafs er die antiseptischen und sonstigen Eigenschaften der Flufssäure und der Fluoride näher studirte und für die Praxis der Brennerei verwerthet hat, und wenn auch zur Zeit die Brennerei noch nicht eine allgemeine Anwendung der Fluorverbindungen vornimmt, so scheint es doch, als ob jetzt die Frage bis zu einem Grade gediehen wäre, dafs sie die allergröfste Beachtung verdient und jedenfalls der eingehendsten Prüfung werth ist.

Die Wirkung der Flufssäure liegt in verschiedenen Richtungen, die wir nach Effront's Angaben in folgenden Punkten zum Ausdruck bringen können:

1. Die Flufssäure ist ein aufserordentlich starkes Bacteriengift.

2. Die Flufssäure sowohl wie die Fluoride wirken conservirend auf die Diastase des Malzes.

Hieraus ergeben sich die bekannten Vortheile des Verfahrens. Sie bestehen in der geringen Säurebildung, in der Möglichkeit, eine niedrige Maischtemperatur einzuhalten, dadurch die nachwirkende Kraft der Diastase genügend auszunutzen, ferner in der dadurch bedingten Malzersparnifs; endlich in der Möglichkeit, auch mangelhafte Materialien, besonders geringeres Malz, verarbeiten zu können, da die Flufssäure die Arbeit des Desinficirens übernimmt. Die Wirkung der Flufssäure erstreckt sich nun aber auch auf die Hefe, und man hat gefunden, dafs übermäfsig grofse Flufssäuremengen nicht allein Bacterien-, sondern auch Hefegifte sind, und daher jede Gährung verhindern, wenngleich, wie wir weiter unten zeigen werden, die Hefe sich an sehr grofse Flufssäuremengen im Laufe der Zeit gewöhnen kann. Die Wirkung der Flufssäure auf die Hefe ist aber, wie bekannt, eine sehr verschiedene unter verschiedenen Verhältnissen, indem dieselbe z. B. in Dickmaischen mehr schädigend wirkt, als in dünneren Maischen, ebenso bei stark saurer Reaction schädlicher als bei schwächer saurer, so dafs, wie bekannt, die Anwendung der Flufssäure nur unter Berücksichtigung aller einschlägigen Verhältnisse stattfinden darf. Ferner besitzt die Flufssäure auch in kleineren Gaben einen energischen Einflufs auf den Verlauf der Gährung in der Maische, welcher sich in einer Verlangsamung der Gährung kund giebt und als eine unwillkommene Erscheinung bezeichnet werden mufs. Wir werden weiter unten zu zeigen haben, wie sich diese unangenehme Eigenschaft beseitigen läfst. Kleine Flufssäuremengen wirken günstig auf die Vermehrung der Hefe, dagegen vermindert ein starker Flufssäurezusatz wiederum die Menge der Hefezellen; jedoch zeigte es sich, dafs die unter dem Einflusse der Flufssäure gezüchtete geringere Anzahl von Hefezellen ein besonders hohes Gährvermögen besitzt.

Effront hatte nun auch die Hoffnung gehegt, dafs es unter dem Schutze der Flufssäure gelingen würde, in gewissem Mafse eine Hefereinzucht zu betreiben, so dafs nur die gährkräftigeren Rassen in den mit Flufssäure versetzten Maischen weiter fortgepflanzt würden, jedoch hat sich dies nach Versuchen von Jörgensen und Holm[1]) nicht bestätigt. Dieselben fanden, dafs z. B. in einem Gemische von obergähriger Brennerei- und untergähriger Brauereihefe bei einem Flufssäurezusatze die obergährige Hefe fast vollständig unterdrückt wurde, so dafs die untergährige Hefe 90 Proc. des Gemisches ausmachte. Effront glaubt nun freilich,

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1893, 16, 101 u. 150; ferner: Effront, Moniteur scientifique Quesneville 1893, 7, 182.

dafs die dauernde Behandlung mit Flufssäure die Gährkraft jeder Heferasse stärke, und es dabei weniger darauf ankomme, welche Rasse bestehen bleibe, als welche Gährkraft sie habe, indessen sind die Belege für diese Behauptung bis jetzt noch nicht veröffentlicht.

Von Jörgensen und Holm wird auch angegeben, dafs die Flufssäure nicht im Stande gewesen sei, das Bacterium aceti, den Essigsäurepilz, zu unterdrücken, wogegen allerdings die Thatsache feststeht, dafs die mit Flufssäure versetzten Maischen überhaupt in sehr geringem Mafse zur Säuerung neigen. Es kann in dieser Beziehung auf die weiter unten mitgetheilten Beobachtungen von Clufs verwiesen werden.

Nach diesen Grundsätzen hatte nun Effront das Flufssäureverfahren in die Spiritusfabrikation derart eingeführt, dafs man die Anwendung der Flufssäure und der Fluoride für die Hefe vorläufig unterliefs, da man hierbei zum Theil recht ungünstige Erfahrungen gemacht hatte, und nur eine den speciellen Verhältnissen anzupassende Flufssäuremenge in der Maische zur Anwendung brachte; und es ist nicht zu leugnen, dafs da, wo man die Flufssäuremenge den Bedürfnissen richtig anzupassen verstand, mit dem Flufssäureverfahren recht günstige Erfolge erzielt worden sind, namentlich wenn vorher Betriebsstörungen durch die Anwendung von mangelhaftem Malz oder schlechten Maischmaterialien, oder durch ungünstige, die Entwickelung von Bacterien befördernde Verhältnisse der Brennerei vorhanden waren.

Unter diesen Umständen erwies sich die Flufssäure als ein brauchbarer und guter Regulator für den Betrieb der Brennerei, und ist auch in dieser Beziehung fast allseitig anerkannt worden. Das, was man gegen sie eingewendet hat, war, dafs man mit der Flufssäure keine besseren Resultate erzielen konnte in denjenigen Brennereien, in welchen ein guter Betrieb herrschte, und dieses scheint auch begreiflich, wenngleich auch dort in der Malzersparnifs und der Unterdrückung der Säurebildung gewisse Vortheile zu erzielen waren, die freilich nicht so schwer ins Gewicht fielen, wie da, wo man mit ungünstigen Resultaten arbeitete.

Immerhin mufs man anerkennen, dafs der Nutzen der Anwendung der Flufssäure kein unbestrittener gewesen ist; die Gährungsverzögerung, die Schwierigkeit, die richtige Flufssäuremenge für die betreffenden Verhältnisse zu treffen, die Empfindlichkeit der Hefe gegen die Flufssäure der Maische, waren Umstände, welche manchen vor der Anwendung derselben zurückgeschreckt haben, denn die Hefe konnte nur sehr kleine Flufssäuremengen vertragen, ohne in ihrer Entwickelung gestört zu werden, und diese Mengen waren ungenügend, um die Mikroorganismen einzudämmen. Man war trotz der Flufssäureanwendung gezwungen, die Milchsäuerung des Hefeguts und damit alle die umständlichen Operationen

bei der Hefebereitung beizubehalten, und unter diesen Verhältnissen, wo man die Mikroorganismen durch andere Maſsregeln bändigen muſste, konnte sich die Anwendung der Fluſssäure keine allgemeine Einführung verschaffen.

Effront hatte nun den ganz richtigen Gedanken, daſs man wo möglich die Säuerung bei der Bereitung des Hefeguts fortschaffen müsse, denn die Milchsäure wird lediglich als Bacteriengift, nicht etwa zur Peptonisirung oder zu anderen Zwecken, wie man früher glaubte, hergestellt. Bei den zahlreichen Versuchen, welche Effront in Brennereien ausführte, richtete er durch die Anwendung der Fluſssäure zur Hefe nur in zwei Brennereien, nämlich in La Fère-Champenoise und Mailand, keinen Schaden an, sondern konnte dieselbe gleich von vornherein mit groſsem Nutzen zur Anwendung bringen, und er schloſs daraus, daſs verschiedene Heferassen verschiedene Fluſssäuremengen, die einen gröſsere, die anderen kleinere vertragen können, und erkannte, daſs man in den genannten beiden Brennereien offenbar zufällig solche für Fluſssäure sehr verträgliche Rassen getroffen hatte. Er versuchte nun aber weiter, ob man nicht jede beliebige Hefe mit der Zeit an höhere Fluſssäuregaben gewöhnen könne, wenn man diese langsam steigend bei der Hefebereitung zusetzte, um dadurch die Hefe so zu sagen an die Fluſssäure zu acclimatisiren. Dieses gelang Effront überall; er konnte die Hefe schlieſslich an sehr hohe Gaben, nämlich bis zu 200 g Fluſssäure pro Hectoliter Maische, gewöhnen, und hierbei machte er die grundlegende Beobachtung, daſs die an die Fluſssäure gewöhnte Hefe, wenn dieselbe in einer ebenfalls mit Fluſssäure versetzten Maische ausgesäet wurde, nunmehr fast ohne die früher beobachtete starke Gährungsverzögerung eine auſserordentlich kräftige Gährung mit sehr guten Alkoholerträgen erregte. Die systematisch an die Fluſssäure gewöhnte Hefe hatte hierdurch aber eine derartige Organisation bekommen, daſs sie nur in mit Fluſssäure versetzten Maischen lebhaft gähren und hohe Alkoholerträge erzeugen konnte, während sie ohne Fluſssäure sehr schlechte Resultate ergab. — Der Verfasser hat in Gemeinschaft mit Dr. Cluſs diese Behauptung Effront's einer Prüfung unterworfen und dieselbe durchaus bestätigt gefunden, wie die weiter unten mitgetheilten Versuchsergebnisse beweisen.

Hieraus ergiebt sich ein von der früheren Anwendung vollständig verschiedenes, neues Princip für die Anwendung der Fluſssäure in der Spiritusfabrikation, welches dahin zusammenzufassen ist, daſs man zunächst die Hefe, von kleinen Gaben ausgehend, durch allmählich steigende Fluſssäuregaben an einen hohen Fluſssäuregehalt gewöhnen muſs und sie dann für die Gährung von Maischen, denen man ebenfalls gewisse Fluſssäuremengen zu-

zusetzen hat, verwenden soll. Dieses Princip ist von der früheren Anwendung vollkommen verschieden, da man damals den Flufssäurezusatz nur in den Maischen, nicht aber bei der Hefebereitung vornahm; da die Empfindlichkeit der Hefe gegen Flufssäuregaben, an die sich dieselbe noch nicht gewöhnt hatte, inzwischen bekannt geworden ist, so ist es erklärlich, dafs mit der alten Anwendung mancherlei Fehlschläge erlebt wurden; namentlich war dies der Fall, wo man es mit Heferassen, die eine besonders grofse Empfindlichkeit gegen die Flufssäure besafsen, zu thun hatte, während in Brennereien, deren Rassen eine gröfsere Verträglichkeit mit der Flufssäure zeigten, gleich von vornherein die günstigsten Resultate erzielt wurden.

Da die an Flufssäure gewöhnte Hefe durch diese Behandlung an Vermehrungsfähigkeit und Intensität der Gährungserregung mit der Zeit doch einigermafsen einbüfsen würde, so geht man, sobald man die Hefe an hohe Gaben gewöhnt hat, wieder auf niedrige herunter.

Effront gab dem Verfasser an, dafs die an grofse Flufssäuremengen gewöhnte Hefe nur $^1/_{10}$ der Vermehrungsfähigkeit der ohne Flufssäure gezüchteten besäfse, aber da es weniger auf die Zahl der Hefezellen, als auf die gährungserregende Kraft des einzelnen Individuums ankomme, könne man mit der geringeren Zahl Hefezellen, welche man mit der Flufssäurehefe, bezw. in den Flufssäuremaischen züchte, doch eine weit intensivere Gährung, als mit der gewöhnlichen Hefe erregen, und mit dieser an die Flufssäure acclimatisirten Hefe sollen die bekannten Vortheile des alten Flufssäureverfahrens bestehen bleiben, aber die Nachtheile desselben fortfallen. Diese Vortheile bestanden, wie oben angegeben, darin, dafs die Flufssäure die Zunahme der Milchsäure und anderer Säuren in der Maische so gut wie vollständig verhinderte, und dieses wird durch das neue Verfahren, wo man die Flufssäure sowohl zur Hefe wie zur Maische anwendet, noch besser erreicht: die Säurezunahme soll höchstens 0,1 bis 0,15 betragen, so dafs die Säure der Maische in den extremsten Fällen 0,4 bis 0,7 ccm Normalnatronlauge nicht übersteigt, im Allgemeinen aber auf 0,5 bis 0,6 ccm verbleibt.

Ebenso bleibt bei dem neuen Flufssäureverfahren der Vortheil bestehen, dafs die diastatische Kraft des Malzes sehr gut conservirt wird, so dafs man mit geringeren Malzmengen, oder aber auch unter Umständen mit einem geringwerthigeren Malz sehr wohl auskommen kann. Dazu kommt, dafs man bei der Anwendung der Flufssäure nach Effront die günstigste niedrige Maischtemperatur von 48° R. = 60° C. einhalten kann; bei dem bisherigen Verfahren mufs man in Rücksicht auf die Bacterientödtung eine Erwärmung auf 54 bis 56° R. gegen Schlufs der Maischung vornehmen, und hierdurch wird zweifellos die Diastase in gewissem Mafse ge-

schwächt, so dafs man bei diesem Verfahren von der früher vielfach geübten Malzersparnifs zurückgekommen ist. Diese Malzersparnifs kann mit dem Flufssäureverfahren wiederum Platz greifen, da man der Bacterien auf anderem Wege, als durch die hohe Temperatur, Herr wird.

Endlich soll der Uebelstand des alten Flufssäureverfahrens bezüglich der Verzögerung des Eintritts der Gährung und des weniger intensiven Verlaufs der Hauptgährung, sowie einer Begünstigung der Nachgährung, welche gelegentlich länger dauerte, als die durch die Steuergesetzgebung zugelassene Gährfrist gestattet, durch die neue Hefezüchtung vollständig beseitigt worden sein. Die an Flufssäure gewöhnte Hefe soll nach Effront fast ebenso schnell als jede andere Hefe Gährung erregen und für die Nachgährung keine längere Frist in Anspruch nehmen.

Zur Prüfung dieser Fragen wurden auf des Verfassers Veranlassung Versuche im Laboratorium der Versuchsstation Halle von Dr. Clufs[1]) ausgeführt, bei denen im Wesentlichen folgende Resultate erhalten wurden. Zunächst zeigte sich der grofse Einflufs, welchen die Flufssäure auf die Entwickelung und Entfaltung der Gährkraft der Hefe ausübt, dadurch, dafs die in Flufssäure gezüchtete Hefe nur dann gute Resultate ergab, wenn sie in Maischen verpflanzt wurde, welche ebenfalls einen entsprechenden Flufssäurezusatz erhalten hatten, wogegen die Ergebnisse sehr ungenügende waren, wenn man diesen Flufssäurezusatz in der Maische unterlassen hatte. Es folgt daraus, dafs eine in Flufssäure gezüchtete Hefe nur in einer ebenfalls Flufssäure enthaltenden Maische verwendet werden darf; jedoch ist es nach Angaben von Effront nicht nöthig, in der Maische dieselbe Menge als im Hefegut zu verwenden, sondern es genügt für die Maische die halbe Menge. Die bei der alten Art der Anwendung der Flufssäure beobachtete bedeutende Gährungsverzögerung trat bei dem neuen Verfahren fast gar nicht mehr hervor, denn die mit Flufssäure behandelte Hefe zeigte zwar in den ersten 12 Stunden eine etwas langsamere Gährung als die Vergleichshefe, jedoch holte sie nach 24 Stunden die Versäumnifs bis auf ein Geringes, und nach 36 Stunden vollständig ein, so dafs bezüglich dieses Punktes Bedenken gegen das Verfahren nicht mehr existiren dürften. Dieses Resultat der Gewöhnung der Hefe an die Flufssäure und der hierdurch veränderten Eigenschaften derselben mufs als ein sehr bemerkenswerthes bezeichnet werden. Was nun das Resultat der Gährversuche an-

[1]) Die Hauptresultate dieser Arbeit finden sich in der soeben erschienenen 6. Auflage von Märcker's Handbuch der Spiritusfabrikation. Die ganze Arbeit gelangt demnächst in der Zeitschrift für Spiritusfabrikation zur Veröffentlichung.

betrifft, so fiel dasselbe durchaus zu Gunsten des Flufssäureverfahrens aus, indem bei demselben eine bessere Vergährung, eine geringere Säurebildung und ein nicht unerheblich höherer Alkoholertrag erzielt wurde, im Vergleich zu den Versuchen, bei welchen eine nicht in Flufssäure gezüchtete, täglich aus einer Brennerei bezogene, frische, gährkräftige Hefe verwendet wurde. Es wurde auch versucht, ob man mit dem von Effront in der Praxis angewendeten geringen Hefequantum auskommen könne, und auch diese Angaben Effront's wurden vollständig bestätigt, indem man bei Verwendung von 5 Proc. Flufssäurehefe beispielsweise 11,2 gegenüber ohne Flufssäure 10,65 Proc. Alkohol zog. Das neue Verfahren bewährte sich bei diesen Versuchen also durchaus, und die Vortheile desselben liegen in einer höheren Ausbeute und der Eindämmung der Säuerung und in der hierdurch erfolgenden besseren Verwerthung der gährungsfähigen Kohlehydrate.

Es war nun noch die Frage zu prüfen, ob man eine nach Effront's Verfahren mit Flufssäure, aber ohne Milchsäuregährung bereitete Hefe dauernd führen könne, und auch diese Frage wurde durch die Versuche in günstigem Sinne entschieden, trotzdem die Hefe unter ganz besonders ungünstigen Umständen weiter geführt werden mufste.

Endlich wurden auch noch in anderer Richtuug Versuche gemacht, nämlich ohne besondere Hefebereitung, indem man einfach 10 Proc. der gährenden Maische vom Tage vorher der am folgenden Tage neu bereiteten Maische zusetzte. Es ist allgemein bekannt, dafs man ein solches Verfahren ohne Antiseptica nicht wohl ausführen kann, ohne die gröfsten Rückschläge in den Erträgen gleich in den ersten Tagen zu erleben, da dann die Nebengährungen in gefahrdrohender Weise überhand nehmen. Bei den Flufssäuremaischen war dieses jedoch nicht der Fall, sondern es wurden damit fast ebenso gute Resultate als mit einer gesonderten Flufssäurehefebereitung, und sehr viel bessere als mit einer guten Brennereihefe erzielt. Nach unseren Steuerverhältnissen ist ja diese Art der Fortpflanzung der Gährung ausgeschlossen, aber für Länder, in denen solches möglich ist, sind die Clufs'schen Zahlen von grofsem Interesse.

Sämmtliche Versuchsreihen fielen also für die Anwendung der Flufssäure sehr günstig aus, und wenn man auch nach diesen Versuchen im Kleinen nicht ohne Weiteres auf die im Grofsen zu erzielenden Erfolge schliefsen darf, so geht aus denselben doch wenigstens hervor, dafs das Princip der neuen Anwendung der Flufssäure ein richtiges zu sein scheint, und eine Prüfung, wie sich dasselbe in der grofsen Praxis der Brennerei bewähren wird, ist dringend am Platze und mufs in der nächsten Zeit im Interesse des Gewerbes erfolgen.

Durch diese neuen Beobachtungen erhält nun auch die vielfach aufgeworfene Frage: „Ob Flufssäureverfahren oder Reinzuchthefe“, über welche Clufs[1]) eine sehr eingehende kritische Studie veröffentlichte, in welcher er die Vorzüge und Nachtheile beider Verfahren bespricht, ein ganz anderes Gewand. Man hat früher vielfach beide Verfahren in Concurrenz gestellt, davon kann jedoch, sowohl nach den Erfahrungen mit der Reinzuchthefe, wie auch nach den neuen Beobachtungen über die Anwendung der Flufssäure nicht wohl mehr die Rede sein, denn die Vorzüge beider Verfahren sind vollständig verschiedener Natur, so dafs nicht ein Ersatz des einen durch das andere, sondern vielmehr eine Ergänzung in Frage kommen kann. Es unterliegt keinem Zweifel, dafs das neue Flufssäureverfahren die Anwendung der Reinzuchthefe nicht überflüssig macht, ebenso wenig aber auch derselben entgegensteht. Beide Verfahren ergänzen sich vielmehr in erwünschter Weise; denn je besser eine Heferasse ist, um so bessere Resultate wird dieselbe auch ergeben, wenn sie vor gährungsstörenden Einflüssen der verschiedensten Art durch die Flufssäure geschützt, ihre individuellen Eigenschaften voll und ganz entwickeln kann, und die Anwendung der Reinzuchthefe schliefst daher die Anwendung des Flufssäureverfahrens und umgekehrt keineswegs aus; der Verfasser glaubt vielmehr, dafs durch die Vereinigung beider Verfahren das Beste auf dem Gebiete der Gährung zu erzielen ist, und hält die Prüfung des neuen Effront'schen Verfahrens gerade mit der Reinzuchthefe für dringend geboten; natürlich mufs einer solchen Prüfung die Gewöhnung der betreffenden Heferasse an entsprechende Flufssäuremengen voraufgehen.

Malzbereitung. Endlich hat auch die Fortsetzung der Untersuchungen über die Malzbereitung[2]) noch sehr beachtenswerthe Resultate zu Tage gefördert; die Versuche bildeten eine Ergänzung der vorjährigen, indem durch die Verarbeitung von gleichem Material der Einflufs des Mälzereiverfahrens auf die Beschaffenheit des Malzes festgestellt werden sollte, und zwar wurde als Versuchsmaterial einerseits eine schwere Braugerste mit einem Proteïngehalte von 9,8 Proc., andererseits eine leichte Brennereigerste mit 11,6 Proc. Proteïn verwendet. Zunächst bestätigten die Versuche die früher gemachten Beobachtungen, dafs die leichtere, proteïnreichere Gerste ein diastasereicheres Malz liefert, und dafs die höhere diastatische Wirkung einem gröfseren Gehalte an löslichem Proteïn entspricht. In Bezug auf das Mälzereiverfahren erwies sich von erkennbarem Einflufs auf die diastatische Kraft des Malzes nur die Zeitdauer, während welcher das Malz auf der Tenne sich be-

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1893, 16; Ergänzungsheft S. 94. — [2]) Ibid. S. 29.

fand, und die damit natürlicherweise in directem Zusammenhange stehende Keimentwickelung. Doch gilt dies nur für die extremen Fälle derart, dafs die Malze, welche nur 4 bis 5 Tage geführt waren, die geringste, diejenigen, welche 14 Tage geführt waren, die stärkste Zuckerbildungskraft und auch die stärkste Keimentwickelung zeigten. Da nun die Keimentwickelung als das besonders Mafsgebende für die Bildung der Diastase betrachtet werden mufs, entsteht nun die wichtige Frage, bis zu welchem Stadium der Keimung man ein Malz zu führen hat, und hier widerlegen die neueren, zunächst bei Gelegenheit der vorliegenden Arbeit, alsdann aber auch in der Praxis gemachten Beobachtungen die ältere, gewissermafsen als Dogma betrachtete Ansicht, dafs der Blattkeim sich nicht über Kornlänge entwickeln dürfe, denn es wurden mit ausgewachsenem Malz sehr gute Erfolge erzielt, und es zeigte sich, dafs bei Malz, sowohl aus schwerer wie aus leichter Gerste, eine bedeutende Steigerung der diastatischen Kraft erhalten werden konnte, wenn man den Blattkeim des Malzes bis zur vierfachen Kornlänge wachsen liefs. Das Gesammtresultat der Untersuchungen ist also dahin zusammenzufassen, dafs sich zur Darstellung eines wirksamen Brennereimalzes eine leichte, stickstoffreiche Gerste besser eignet, als eine schwere Gerste, und ferner, dafs ein starkes Auswachsen des Blattkeimes eine verstärkte Diastasebildung bewirkt.

Erwähnt sei noch kurz eine Arbeit von Effront[1]): Ueber die chemischen Bedingungen der Diastasewirkung. Der Verfasser prüfte verschiedene Stoffe darauf hin, welchen Einflufs dieselben auf die Wirkung der Diastase ausüben, und fand, dafs z. B. Asparagin, Thonerdesalze, Kali- und Ammoniakalaun, Ammoniakphosphat, Calciumphosphat in gewissen Mengen und unter gewissen Bedingungen einen günstigen Einflufs ausübten, während Kali- und Magnesiasalze und Sulfate dieses nicht thun. Reines Kochsalz zeigte sich ohne Wirkung, technisches Salz wirkte jedoch günstig; dagegen übte Soda einen nachtheiligen Einflufs auf die Diastasewirkung aus. Die günstige Wirkung der oben genannten Stoffe ist dadurch charakterisirt, dafs dieselbe aufhört, wenn man die betreffenden Substanzen in einen Kleister einführt, dessen Umwandlung bereits weit vorgeschritten ist.

Aufser den in Vorstehendem besprochenen Arbeiten bringt die Literatur des Berichtsjahres noch eine grofse Anzahl anderer Arbeiten, welche werthvolle Beiträge für die Praxis oder in theoretischer Beziehung liefern. Wir führen hier nur an: Die fortgesetzten Anbauversuche der Kartoffelculturstation[2]),

---

[1]) Moniteur scientifique Quesneville 1893, 7, 266. — [2]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1893, 16; Ergänzungsheft S. 39.

Untersuchungen von Hieronymus über die Organisation der Hefezellen[1]), eine kritische Besprechung der verschiedenen Systeme der Gährbottigkühler[2]), Untersuchungen von Düll über die Kohlehydrate des Malzes[3]) und von Lintner über die Chemie des Darrens[4]), auf welche näher einzugehen uns jedoch der beschränkte Raum nicht gestattet.

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 16, 141. — [2]) Ibid. S. 341, 350, 357. — [3]) Chem.-Ztg. 1893, 17, 67 u. 100. — [4]) Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen 1893, S. 14.

Theer- und Farbenchemie.

Von

Richard Meyer.

Der Bericht über die Fortschritte der Theer- und Farbenchemie, welchen das Jahrbuch bei seinem ersten Erscheinen den Lesern darbot, konnte nicht besser eingeleitet werden, als mit dem Hinweis auf den am 22. Juni 1891 von Heinrich Caro in der deutschen chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag, in welchem dieser ausgezeichnete Farbentechniker einen Ueberblick über die Entwickelung der jungen und doch schon so mächtigen Industrie der Theerfarbstoffe gegeben hat. Damals konnte das Bedauern nicht unterdrückt werden, dafs der Vortrag nicht durch den Druck fixirt und weiteren Kreisen zugänglich gemacht wurde. Diesem Mangel ist erfreulicher Weise nun abgeholfen worden. Das Schlufsheft der „Berichte“ des Jahres 1892 brachte ihn in extenso [1]); aufserdem erschien er noch in einem besonderen Hefte [2]). Bot schon der mündliche Vortrag ein im wörtlichen Sinne farbenprächtiges und fast überwältigendes Bild, so ist die Lectüre fast noch fesselnder. Die Bearbeitung bietet nämlich weit mehr an thatsächlichem Material, als dem flüchtigen Worte möglich war; sie gestaltete sich zu einer ausführlichen geschichtlichen Darstellung, welche einerseits überall auf die literarischen Quellen verweist, andererseits aus einer Fülle persönlicher Erinnerungen schöpft, die dem Verfasser wie schwerlich einem zweiten zur Verfügung stehen [3]). Ueberdies ist die Schilderung durch die schon vor zwei Jahren hervorgehobene dramatische Einkleidung sehr belebt. Ref. kann es sich nicht versagen, die

---

1) Ber. 25 (1892) [3], 955. — 2) Ueber die Entwickelung der Theerfarben-Industrie. Von Dr. Heinrich Caro. Berlin 1893. — 3) Es ist hier aber darauf hinzuweisen, dafs die Geschichte des Fluoresceïns nach der Darstellung des Verfassers (S. 99) in einem nicht ganz richtigen Lichte erscheint.

Eigenartigkeit der Darstellung durch Anführung der folgenden Stelle[1]) zu charakterisiren: „.... So sind denn auch, in einem gewissen Sinne, unsere chemischen Methoden den Arbeitsweisen der mechanischen Technik vergleichbar geworden, nur handelt es sich dort um eine Formveränderung der leblosen Masse, hier um die stoffliche Metamorphose des energiebegabten Moleküls; und nicht mit der Sicherheit des Ingenieurs vermögen wir bisher den vollen „technischen Effect“ unserer Gebilde im Voraus zu berechnen. Noch müssen wir ihn erst durch den Versuch erproben. Unsere Constructionsregeln sind noch lückenhaft. Aber wie man dort nach der Werkzeichnung schweifst, nietet, löthet, kuppelt, einfügt, formt, bis aus dem ungefügen Werkstück der Maschinen- oder Bautheil geworden ist, so senden auch wir das Rohmaterial aus einer Hand in die andere, chloriren, bromiren, oxydiren, reduciren, condensiren, fügen Nitro-, Amido-, Sulfogruppen, Carboxyle und Hydroxyle ein, schmieden Ketten und Ringe, bis jedes Atom die ihm von der Theorie gestattete und angewiesene Stelle in dem Structurbilde des neuen Moleküls eingenommen hat. Von dem Gesichtspunkte der Arbeitsmethoden wollen wir daher einen Blick in die Schmieden- und Werkstätten unserer Zwischenproducte werfen....“

Eine Schilderung der Theerfarbenindustrie wird naturgemäfs zugleich zu einer Verherrlichung der theoretischen organisch-chemischen Forschung, welcher jene ihre Existenz verdankt. Dies macht sich in den Ausführungen, über welche wir berichten, auf jeder Seite geltend; am prägnantesten vielleicht in der gedachten Tafel an dem Benzolhause der idealen „deutschen Theerproductenfabrik“, welche die einfache Inschrift trägt: „A. W. v. Hofmann 1845. August Kekulé 1865“[2]).

Indessen ist es nicht möglich, hier auch nur eine annähernde Vorstellung von der Mannigfaltigkeit und dem Reichthum dieses merkwürdigen historischen Gemäldes zu geben. Die Höhe des eingenommenen Standpunktes wird dadurch vielleicht noch einigermafsen gekennzeichnet, dafs unter andern auch die Frage nach der zweckmäfsigsten Ausbildung der technischen Chemiker kurz, aber treffend besprochen wird[3]).

Von hervorragendem Interesse für die Farbenchemie ist ferner ein von O. N. Witt verfasstes Werkchen: „Die deutsche chemische Industrie in ihren Beziehungen zum Patentwesen“, Berlin 1893. Es enthält acht Vorträge, welche der Verfasser während des Winters 1891/92 im kaiserlichen Patentamte zu Berlin gehalten hat. Obwohl es sich, wie sein Titel sagt, auf die gesammte chemische Industrie erstreckt, so erscheint es doch gerecht-

---

[1]) l. c. S. 31. — [2]) Ibid. S. 16. — [3]) Ibid. S. 13.

fertigt, es an dieser Stelle zu würdigen. Denn auf keinem Gebiete der weitverzweigten chemischen Gewerbthätigkeit ist der Erfindergeist auch nur mit annähernd gleicher Rastlosigkeit thätig wie hier; auf keinem die Zahl der ertheilten Patente mit derjenigen der Classe 22 zu vergleichen, und auf keinem Felde der chemischen Industrie hat sich eine solche Fülle von Problemen für das Patentrecht ergeben, als gerade auf dem der Farbentechnik. Zudem macht es die specielle Arbeitsrichtung des Verfassers begreiflich, dafs er der Theer- und Farbenchemie in seinen Ausführungen besondere Aufmerksamkeit gewidmet hat. — Wenn chemische Erfindungen der patentrechtlichen Behandlung schon im Allgemeinen weit gröfsere Schwierigkeiten bereiten, als solche der mechanischen Richtung, so vermehren sich diese Schwierigkeiten noch ganz besonders auf dem Gebiete der organischen Chemie. Sie sind hier wesentlich verursacht durch die Erscheinungen der Homologie und Isomerie. Wann und inwieweit bedingt die Substitution einer Verbindung durch einen isomeren oder homologen Körper in einem bekannten Verfahren eine neue Erfindung? Diese Frage ist von demselben Verfasser bereits vor mehreren Jahren in einem Schriftchen: „Chemische Homologie und Isomerie in ihrem Einflusse auf Erfindungen aus dem Gebiete der organischen Chemie“, Berlin 1889, eingehend behandelt worden. Auch in den, im Patentamte gehaltenen Vorträgen beansprucht sie einen breiten Raum. Indessen haben in der Zeit zwischen dem Erscheinen der beiden Bücher die patentrechtlichen Anschauungen, bezw. die Praxis des Patentamtes in manchen Punkten nicht unwesentliche Wandlungen erfahren, so dafs die neue Darstellung in dieser Hinsicht die frühere nicht unerheblich ergänzt. Leider ist es hier nicht möglich, auf den Inhalt der interessanten Ausführungen specieller einzugehen. Es sei nur hingewiesen auf die Unterscheidung zwischen denjenigen Neuerungen, welche als wahre Erfindungen zu betrachten sind, und solchen, die sich nur als „chemische Construction“ charakterisiren, und demnach der Patentirung nicht theilhaftig werden sollen. Das Patentamt hat als Merkmal der ersteren den Begriff des „neuen technischen Effectes“ eingeführt, welchem der Verfasser in der ersten Schrift anscheinend sympathisch gegenübersteht, während er ihn in der zweiten — aus Gründen, die dem Referenten nicht recht eingeleuchtet haben — bekämpft. Wie man den Begriff der Erfindung auf organisch-chemischem Gebiete auch näher präcisiren will, immer wird es zahlreiche Fälle geben, in denen man auf die gröfsten Schwierigkeiten stöfst, wenn es sich um die Grenze zwischen „Erfindung“ und „Construction“ handelt; und immer wird das Verdict im einzelnen Falle mehr oder weniger von der subjectiven Anschauung der zur Entscheidung bezw. Begutachtung Berufenen abhängen. Eine volllkommen consequente Aus-

legung und Handhabung des Gesetzes ist auf dem Gebiete des Patentwesens wohl ebensowenig erreichbar, wie auf dem der bürgerlichen Rechtspflege. Die Witt'sche Schrift giebt manchen werthvollen Beitrag zur Klärung der eigenartig verwickelten Frage; immerhin gewinnt man gerade durch ihre fesselnde Lectüre einen starken Eindruck von der Gröfse der vorhandenen Schwierigkeiten. — Recht erwünscht für die Orientirung wäre die Beigabe einer speciellen Inhaltsangabe gewesen.

In seinem Schriftchen: Wirthschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit, Braunschweig 1893, sucht H. Wichelhaus den materiellen Nutzen, welchen die Pflege der Chemie der Menschheit gewährt hat, seitdem Liebig im Jahre 1825 das erste chemische Unterrichtslaboratorium in Giefsen eröffnete, ziffernmäfsig nachzuweisen. Dem Abschnitte „Theerfarbstoffe" seien hier zur Ergänzung der früher gegebenen statistischen Daten[1]) die folgenden Angaben entnommen:

Der Ueberschufs der Ausfuhr Deutschlands an Producten der Farbenindustrie über deren Einfuhr wurde 1890 folgendermafsen bewerthet:

Anilinöl und Anilinsalze	6,823 Mill. Mark
Anilin- u. s. w. Farbstoffe	34,624 „ „
Alizarin	12,628 „ „
zusammen:	54,075 Mill. Mark.

Die Gesammterzeugung von Theerfarbstoffen in Deutschland wurde veranschlagt:

1874	auf 24 Mill. Mark;	davon Alizarin	12 Mill. Mark	
1878	„ 40 „ „	„ „	25 „ „	
1882	„ 50 „ „	„ „	35 „ „	
1890	„ 65 „ „	„ „	25 „ „	

(O. N. Witt erklärt in seinem gleich zu erwähnenden Führer durch die Weltausstellung in Chicago diese Schätzung für zu niedrig.) — Dafs die Zunahme der Werthe nicht noch gröfser erscheint, liegt in dem gewaltigen Rückgange der Preise, welche 1890 durchschnittlich nur $^4/_{10}$ von denjenigen des Jahres 1874 betrugen.

Da Deutschland nicht genügende Mengen der erforderlichen Rohstoffe erzeugt, so fand eine bedeutende Mehreinfuhr von letzteren statt:

	1880	1885	1890
Benzol und leichte Theeröle	4250 t	6732 t	7240 t
Naphtalin	4108 „ (Naphtalin und Anthracen zusammen)	1765 „	2516 „
Anthracen		4247 „	5946 „

Auf der Columbischen Weltausstellung in Chicago war die Theer- und Farbstoffindustrie nur durch eine kleine Anzahl

[1]) Jahrb. 1 (1891), 397.

von Firmen, durch diese aber vortrefflich vertreten. Die direct aus dem Theer zu erhaltenden Halbfabrikate, die Zwischenproducte, waren ausgestellt von der Chemischen Fabrik für Theerproducte, Rud. Rütgers in Berlin mit ihren Filialen; von den Chem. Fabriken, vorm. J. W. Weiler u. Co. in Ehrenfeld bei Cöln. — Die Theerfarben selbst waren nur vertreten durch die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh., die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin und die Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis; während die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld nur ihre synthetischen Heilmittel ausgestellt hatten. — Aus Anlafs der Ausstellung hat O. N. Witt eine Schrift verfafst[1]), welche auch einen kurzen Ueberblick über die Entwickelung der Theerfarbenindustrie enthält. In derselben ist u. A. die fruchtbare Wechselwirkung zwischen den Erzeugern und den Verbrauchern der künstlichen Farbstoffe hervorgehoben; ferner die immer wachsende Bedeutung des aus den deutschen Kokereien gewonnenen Theers als Rohmaterial für die Farbenindustrie. — Der Umfang der deutschen Theerfarbenproduction wird von dem Verfasser auf $^9/_{10}$ der Gesammtproduction aller Länder geschätzt; nach seinen Angaben exportirte Deutschland 1891[2]):

Anilin-, Azo- und Resorcinfarbstoffe	8680 t	im Werthe von 44,269 Mill. Mk.
Alizarin	8168 t	„ „ „ 12,906 „ „
	zusammen	57,175 Mill. Mk.

Von literarischen Erscheinungen des verflossenen Jahres ist ferner hier noch zu erwähnen die Schrift von Grandhomme, Die Fabriken der Actiengesellschaft Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. in sanitärer und socialer Beziehung, 3. Auflage, Frankfurt 1893. Die erste Auflage dieses für die Fabrikhygiene wichtigen Werkes erschien 1880 in Eulenburg's Vierteljahrsschrift für gerichtliche Medicin und öffentliches Sanitätswesen. Es sei ihm hier nur ent-

[1]) Führer durch die Ausstellung der chemischen Industrie Deutschlands auf der Columbischen Weltausstellung in Chicago 1893; Berlin. — Berichte über die Ausstellung der Theer- und Farbenindustrie in Chicago finden sich in der Chem.-Ztg. 17, 1101, 1229. — [2]) Im Jahre 1892 gestalteten sich die Ein- und Ausfuhrverhältnisse im deutschen Zollgebiete wie folgt (Chem.-Ztg. 17, 153):

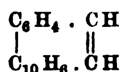
	Einfuhr	Ausfuhr
Naphtalin	1782,0 t	256,3 t
Anthracen	5981,3 „	1,9 „
Carbolsäure	3529,9 „	3859,9 „
Anilin, Anilinsalze etc.	470,0 „	4659,8 „
Salicylsäure und salicylsaures Natron	4,4 „	302,6 „
Anilin- und andere Theerfarbstoffe	686,9 „	10725,1 „
Alizarin	42,1 „	7677,0 „

nommen, dafs in der genannten Fabrik gegenwärtig 2626 Arbeiter, 65 Aufseher, 70 Chemiker, 12 Ingenieure und technische Beamte, und ein Contorpersonal von 127 Personen beschäftigt werden.

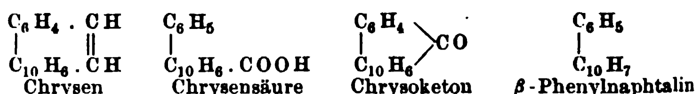
Endlich sei auf eine sehr interessante Schilderung des wissenschaftlichen Laboratoriums der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld verwiesen [1]).

Der Theer und seine Bestandtheile.

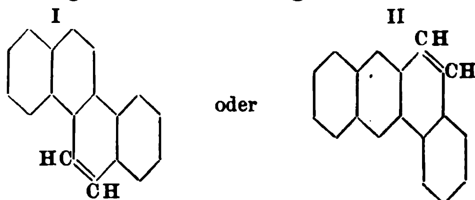
Die Kenntnifs der Theerbestandtheile ist im verflossenen Jahre durch einige interessante, theils synthetische, theils analytische Untersuchungen bereichert worden. Unter letzteren sind zwei Arbeiten von E. Bamberger und F. Chattaway über Chrysen [2]) und Picen [3]) zu nennen. Das Chrysen ist nach der Synthese als Phenylennaphtylenäthylen:



zu betrachten; über die näheren Stellungsverhältnisse innerhalb seines Moleküls gab indessen die Synthese keinen Aufschlufs. Auch eine frühere Untersuchung E. Bamberger's, in welcher er aus dem Chrysen die Chrysensäure, $C_{17}H_{12}O_2$, gewann, hatte diese Frage nicht gelöst, da der Abbau dieser Säure nicht gelungen war. Dieser wurde nun jetzt durch Destilliren über Kalk bei möglichst niederer Temperatur und unter vermindertem Luftdruck herbeigeführt. Es wurde so, neben Chrysoketon, β-Phenylnaphtalin erhalten. Die Beziehungen dieser Körper ergeben sich aus den folgenden Formeln:



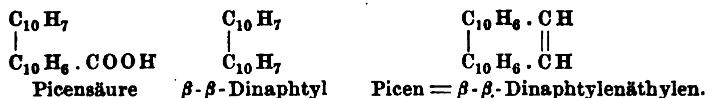
Die Bildung des letzteren Kohlenwasserstoffs zeigt, dafs das Chrysen ein β-Naphtalinderivat ist; hiernach kann ihm nur noch eine der beiden folgenden Formeln zugeschrieben werden:



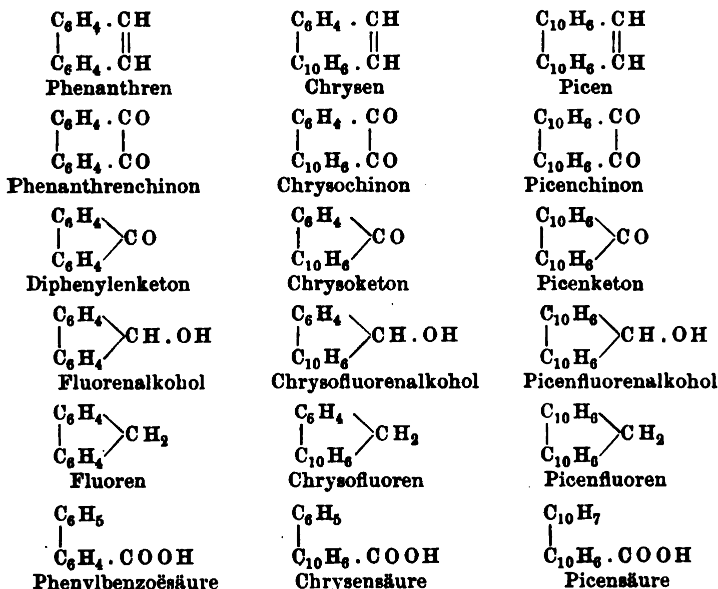
[1]) Chem.-Ztg. 17, 191. — [2]) Ber. 26 (1893), 1745. — [3]) Ibid. S. 1751.

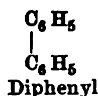
von denen die Verfasser die Formel I bevorzugen, ohne aber II völlig auszuschliefsen.

Picen — noch höher schmelzend, als sein Entdecker Burg angiebt, nämlich bei 350° uncorr. bezw. 364° corr. — giebt ein Chinon, welches alle Charaktere eines o-Diketons besitzt, und mit Bleioxyd erhitzt, ein um die Elemente des Kohlenoxyd ärmeres Keton liefert. Letzteres geht bei gelinder Reduction in den zugehörigen Alkohol, bei energischerer in den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{12}=CH_2$ über. — Durch Schmelzen mit Kali wird das Keton in die einbasische Picensäure, $C_{20}H_{13}.COOH$, verwandelt; letztere spaltet sich beim Erhitzen mit Calciumhydroxyd in Kohlensäure und β-β-Dinaphtyl. Hieraus ergeben sich folgende Beziehungen:

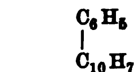


Eine aufgelöste Formel, welche auch die Stellung des Aethylenrestes in den beiden Naphtalinkernen festlegt, konnte noch nicht mit Bestimmtheit begründet werden. — Die folgende Zusammenstellung, welche wir der Originalabhandlung entnehmen, läfst aber die Beziehungen der bearbeiteten Körper zu nahestehenden Verbindungen klar übersehen:

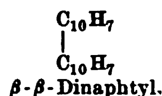




Diphenyl

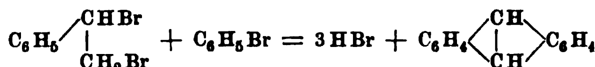


Phenyl-β-naphtyl



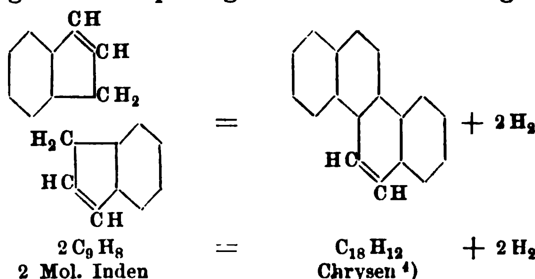
β-β-Dinaphtyl.

Synthetisch erhielt J. Schramm Anthracen und Derivate desselben durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloride und Bromide aromatischer Kohlenwasserstoffe [1]). So entsteht Anthracen wahrscheinlich im Sinne des folgenden Schemas:



α-ω-Dibromäthylbenzol Brombenzol Anthracen

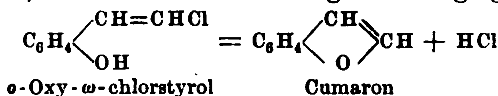
A. Spilker [2]) hat im Verlaufe einer Untersuchung über das von G. Krämer und ihm im Steinkohlentheer aufgefundene Inden [3]) eine Synthese des Chrysens bewerkstelligt, indem er ersteren Kohlenwasserstoff durch eine glühende Röhre leitete. Die Condensation erfolgt unter Abspaltung von Wasserstoff in folgendem Sinne:



$$2\,C_9H_8 = C_{18}H_{12} + 2\,H_2$$

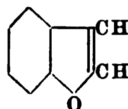
2 Mol. Inden — Chrysen [4])

Das neben dem Inden von G. Krämer und A. Spilker aus dem Steinkohlentheer isolirte Cumaron [5]) hat kürzlich G. Komppa [6]) durch eine synthetische Reaction erhalten: Es bildet sich durch Abspaltung von Salzsäure aus dem o-Oxy-ω-chlorstyrol, wenn dieses mit wässeriger Kalilauge gekocht wird:



o-Oxy-ω-chlorstyrol Cumaron

Hierdurch hat die bisher vermuthete Constitution des Cumarons

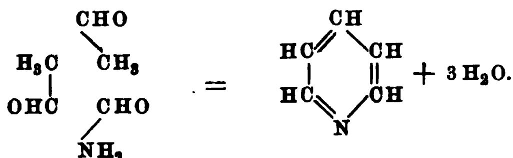


ihre Bestätigung gefunden.

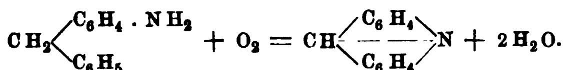
---

[1]) Ber. 26 (1893), 1706. — [2]) Ibid. S. 1544. — [3]) Ibid. 23 (1890), 3276. — [4]) Siehe oben S. 419, Formel I. — [5]) Ber. 23 (1890), 78. — [6]) Ibid. 26 (1893), 2968; ibid. Ref. S. 677.

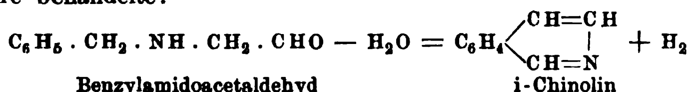
Barbier und Pictet[1]) erhielten das Pyridin durch Condensation von 1 Mol. Formamid und 2 Mol. Acetaldehyd:



Die Ausbeute ist gering, doch ist die Reaction eine allgemeine; ersetzt man das Formamid durch Acetamid, den Acetaldehyd durch Aceton, so erhält man das symmetrische Trimethylpyridin. — Eine Synthese des Akridins führten O. Fischer und H. Schütte[2]) mittelst des o-Amidodiphenylmethans aus, indem sie die Dämpfe desselben über erhitztes Bleioxyd leiteten:

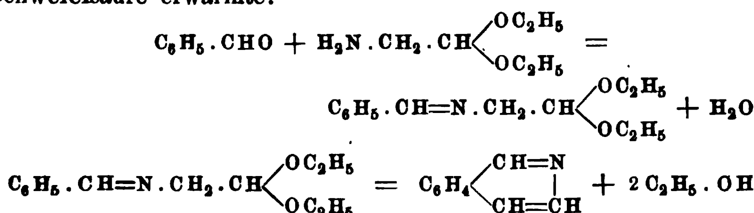


Auch für das i-Chinolin sind im verflossenen Jahre neue synthetische Bildungsweisen aufgefunden worden. E. Fischer[3]) erhielt es mittelst des kurz vorher von ihm entdeckten Amidoacetaldehydes[4]), indem er dessen Benzylderivat mit Schwefelsäure behandelte:



Der hierbei abgespaltene Wasserstoff wirkt auf einen Theil der Schwefelsäure reducirend ein und verwandelt sie in schweflige Säure.

C. Pomeranz[5]) erhielt i-Chinolin, indem er Benzaldehyd mit Amidoacetal condensirte und das Product kurze Zeit mit Schwefelsäure erwärmte:



Als ein weiterer Beitrag zur Kenntnifs der Theerbestandtheile sei kurz erwähnt, dafs das Thiophen, analog dem ihm so ähn-

[1]) Chem.-Ztg. 1893, S. 134. — [2]) Ber. 26 (1893), 3086. — [3]) Ibid. S. 764; siehe auch P. Fritsch, ibid. S. 419. — [4]) Siehe den Abschnitt Organische Chemie. — [5]) Monatsh. f. Chem. 14, 116.

lichen Benzol, mit organischen Stoffen lose Verbindungen eingehen kann. So scheidet z. B. eine Lösung von Triphenylmethan in benzolfreiem Thiophen die Verbindung $CH(C_6H_5)_3 + C_4H_4S$ in glasglänzenden Krystallen ab. Beim Liegen an der Luft entweicht das Krystallthiophen[1]).

Ein Verfahren zur Gewinnung von Benzol und dessen Homologen aus den bei der Steinkohlen- und Brandschiefer-Destillation resultirenden Gasen wurde Chr. Heinzerling patentirt[2]). Die genannten Gase werden comprimirt und in stark abgekühlte Salzlösungen geleitet, wobei sich das Benzol als schmalzartige Masse abscheidet. Die Wärmebindung bei der Wiederausdehnung der Gase wird zur Kühlung der Salzlösungen benutzt. Man kann auch ohne Salzlösungen arbeiten und die comprimirten, abgekühlten Gase sich ausdehnen lassen, wodurch das Benzol abgeschieden wird.

Zur Reinigung von Rohanthracen bringen die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[3]) die Anwendung flüssiger schwefliger Säure in Vorschlag, welche das Anthracen kaum aufnimmt, während sie dessen Begleiter mit Leichtigkeit löst. Die Operationen müssen natürlich in geschlossenen Apparaten ausgeführt werden. Aus einem 30 procentigen Rohanthracen wurde so durch Behandeln mit der vierfachen Menge schwefliger Säure ein Product von 70 bis 80 Proc. an reinem Anthracen gewonnen. — Auch rohes Antrachinon kann auf die gleiche Weise gereinigt werden.

Zwischenproducte der Theerindustrie.

Bei der energischen Nitrirung des Benzols entsteht bekanntlich als Hauptproduct das m-Dinitrobenzol, während die isomeren o- und p-Verbindungen nur in untergeordneter Menge auftreten[4]). C. A. Lobry de Bruyn[5]) hat nun neuerdings gefunden, dafs sich das o-Dinitrobenzol aus den Rückständen von der Darstellung der m-Verbindung leicht durch Anwendung von heifser Salpetersäure in reinem Zustande gewinnen läfst, was von Interesse ist, weil die Darstellung reiner o-Verbindungen in gröfserer Menge oft mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Der Verlauf des Nitrirungsprocesses bei sehr niederer Temperatur wurde von R. Pictet[6]) studirt. Er fand, dafs vielfach das Verhältnifs auftretender Isomeren in diesem Falle ein wesentlich anderes wird, als unter gewöhnlichen Umständen.

---

[1]) C. Liebermann, Ber. 26 (1893), 853. — [2]) D. R.-P. 66644 v. 21. Oct. 1891. — [3]) D. R.-P. 68474 v. 20. März 1892. — [4]) Rinne u. Zincke, Ber. 7 (1874), 869, 1372. — [5]) Ibid. 26 (1893), 266. — [6]) Compt. rend. 116 (1893), 815.

So giebt das Toluol, welches durch Salpetersäure in ein Gemisch von o- und p-Nitrotoluol verwandelt wird, bei — 55° eine Menge der p-Verbindung, welche das 5,5 fache der bei 0° gebildeten beträgt. Aus Naphtalin erhielt er durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure bei Temperaturen zwischen — 55 und — 120° das sonst nur indirect zu gewinnende γ-Dinitronaphtalin.

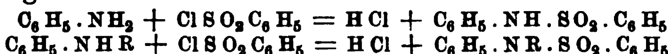
Von verschiedenen Seiten wurde im verflossenen Jahre die Reduction der Nitrokörper auf elektrolytischem Wege studirt[1]). Es wurden dabei je nach den Bedingungen sehr abweichende Resultate erhalten. Nitrobenzol lieferte in alkalisch-alkoholischen Flüssigkeiten Azo-, Azoxy- und Hydrazobenzol, in schwach sauer alkoholischer Lösung Benzidinsulfat[2]), in stark sauer alkoholischer Anilin. In concentrirt schwefelsaurer Lösung wurde aus Nitrobenzol in Folge einer secundären Umlagerung des zuerst gebildeten Phenylhydroxylamins, $C_6H_5.NH.NH.OH$, p-Amidophenol, $C_6H_4<^{NH_2}_{OH}$, gebildet (s. unter Phtaleïne). In technischer Hinsicht könnte die weitere Verfolgung dieser Richtung vielleicht für die Darstellung der Benzidinbasen von Interesse werden. — Methoden zur Ueberführung von Nitrobenzol in Benzidin auf rein chemischem Wege sind von H. Teichmann[3]) und E. Erdmann[4]) angegeben worden.

Zur Analyse, bezw. Trennung aromatischer Amine wurden im Berichtsjahre verschiedene Methoden empfohlen. H. Reinhardt hat im Laboratorium der Anilinfarbenfabrik von Kalle u. Co. in Biebrich eine solche zur Untersuchung der Amilinöle ausgearbeitet. Nach derselben wird Anilin neben o- und p-Toluidin titrimetrisch bestimmt auf Grund der Thatsache, dafs ersteres durch bromirende Mischungen mit Leichtigkeit in Tribromanilin übergeführt wird, während die beiden Toluidine nur Dibromderivate liefern. Das p-Toluidin wird als Oxalat bestimmt, wofür die Einzelheiten in der Originalarbeit angegeben sind[5]). — Um in alkylirten Anilinen die primären und secundären Basen zu ermitteln, war vor einiger Zeit eine Methode von Fr. Reverdin und Ch. de la Harpe angegeben worden[6]), nach welcher das Anilin diazotirt und dann seine Menge durch das Quantum einer Naphtolsulfosäurelösung bestimmt

[1]) C. Häufsermann, Chem.-Ztg. 17, 129, 209; K. Elbs, ibid.; L. Gattermann u. C. Koppert, ibid. S. 210; Ber. 26 (1893), 1844; siehe auch Friedländer, Chem.-Ztg. 17, 1319; ferner in dem Capitel Organische Chemie, S. 175. — [2]) Nachträglich wurde von Häufsermann noch beobachtet, dafs auch bei Anwendung einer Lösung von Nitrobenzol in Essigsäure im Kathodenraume (25 g Nitrobenzol, 250 g Eisessig, 50 g Wasser, 30 g Schwefelsäure) gleichfalls Benzidinsulfat erhalten wird. Dies zeigt, dafs das Lösungsmittel keine wesentliche Rolle spielt (Privatmittheilung). — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 67. — [4]) Ibid. S. 163. — [5]) Chem.-Ztg. 17, 413. — [6]) Ber. (1889) 22, 1004; 25 (1892) [3], 446.

werden sollte, deren es bedarf, um vollständig in einen Azofarbstoff übergeführt zu werden. Das Monomethylanilin wird durch ein gemessenes Quantum Essigsäureanhydrid acetylirt, das unveränderte Anhydrid durch Wasser in Essigsäure umgewandelt und deren Menge durch Titration ermittelt. — W. Vaubel[1]) hat verschiedene Fehlerquellen dieser Methode ermittelt und die Bestimmung des Methylanilins dadurch verbessert, dafs er das Essigsäureanhydrid in Xylollösung zur Anwendung bringt. Hierdurch soll besonders eine Verflüchtigung des Anhydrides während der Operation vermieden werden.

W. Schlömann[2]) empfiehlt die Metaphosphorsäure als specifisches Fällungsmittel für primäre Amine, bezw. zu deren Trennung von secundären und tertiären Basen. — Hinsberg[3]) verwendet für denselben Zweck die Fähigkeit der primären und secundären Amine, mit Sulfochloriden bei Gegenwart von Alkali zu reagiren:



$$C_6H_5.NH_2 + ClSO_2C_6H_5 = HCl + C_6H_5.NH.SO_2.C_6H_5$$
$$C_6H_5.NHR + ClSO_2C_6H_5 = HCl + C_6H_5.NR.SO_2.C_6H_5$$

Dabei bleibt die tertiäre Base unverändert und kann mit Wasserdampf übergetrieben werden; die zurückgebliebenen Sulfamide lassen sich trennen, da dasjenige der primären Base alkalilöslich ist, das der secundären nicht. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° kann man die Basen aus den Sulfonverbindungen wieder abscheiden.

R. Michael theilte mit, dafs reines p-Xylidin bei starker Kälte in grofsen Tafeln krystallisirt, welche bei 15,5° schmelzen und bei 213,5° (uncorr. Druck 762 mm) sieden[4]).

Nach einem Patente der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[5]) giebt das p-Xylidin, im Gegensatze zu seinen Isomeren, eine sehr gut krystallisirende Benzylidenverbindung, welche zur Reindarstellung der Base benutzt werden kann.

Interessante Beobachtungen über die Sulfurirung benzylirter Aniline enthält ein anderes Patent der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[6]). Nach demselben tritt bei Anwendung niedrigprocentiger, rauchender Schwefelsäure die Sulfogruppe stets in den Benzylrest; mittelst hochgrädigen Oleums dagegen gelingt es, auch den Phenylrest zu sulfiren. Die so erhaltenen Disulfosäuren sollen zur Darstellung von Farbstoffen benutzt werden.

O. Fischer und J. Trost[7]) studirten die Oxydation von Aminbasen mittelst des jetzt technisch bereiteten[8]) Natriumsuper-

---

[1]) Chem.-Ztg. 17, 465; siehe auch H. Giraud, Bull. soc. chim. [3] 2, 142. — [2]) Ber. 26 (1893), 1020; das Verfahren ist zum Patente angemeldet. — [3]) Chem.-Ztg. 17, 1747. — [4]) Ber. 26 (1893), 39. — [5]) D. R.-P. 71969 v. 17. Febr. 1893. — [6]) D. R.-P. 69777 v. 14. Oct. 1891. — [7]) Ber. 26 (1893), 3083. — [8]) Siehe Jahrb. 2 (1892), 347, 505.

oxydes. Sie fanden, dafs die Wirkung eine verschiedene ist, je nachdem in saurer oder alkalischer Lösung operirt wird. So erhält man aus Anilin in wässerig-alkalischer Lösung Nitrobenzol; in essigsaurer Lösung Azobenzol und Dianilidochinonanil; in salzsaurer Lösung Anilinschwarz. — Mit Amidophenolen, und Diaminen wurden zum Theil anologe Resultate erhalten.

Die Nitrirung aromatischer Amine in Form ihrer Acetyl-, Benzoyl- etc. Derivate verläuft in der Regel nicht glatt und führt meist nicht zu einheitlichen Producten. Diese Uebelstände werden nach den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [1]) vermieden, wenn man die Basen in Form ihrer Benzylidenverbindungen nitrirt. Die Operation wird in concentrirt schwefelsaurer Lösung vorgenommen; beim nachherigen Verdünnen wird die Benzylidenverbindung gespalten. — So wird z. B. p-Nitranilin ohne Bildung der isomeren o-Verbindung erhalten.

Die Chemische Fabrik Bettenhausen (Marquart u. Schulz) [2]) erhielt alkylirte o-Nitraniline durch Einwirkung von primären und secundären Aminen auf o-Dinitrobenzol, wobei eine Nitrogruppe durch einen Aminrest ersetzt wird. Wie in ähnlichen Fällen, sind nur o-Dinitroverbindungen dieser Umsetzung fähig.

Durch Oxydation von Diazobenzol mittelst Ferricyankalium oder Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt E. Bamberger [3]) neben Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Azobenzol und Diphenyl als Hauptproduct eine Säure $C_6H_5 . N_2HO_2$, welche den Namen Diazobenzolsäure erhalten hat [4]). Dieselbe bildet weifse, bei 46° schmelzende Blättchen, welche bei stärkerer Erwärmung heftig verpuffen. Durch Mineralsäure erleidet sie eine intramolekulare Umlagerung zu o-Nitranilin, $C_6H_4 . NO_2 . NH_2$, daneben entsteht eine kleine Menge p-Nitranilin. Die gleichen Producte bilden sich durch Einwirkung des Lichtes und höherer Temperatur. Beim Schmelzen mit Alkali wird die Diazobenzolsäure in Anilin verwandelt, unter gleichzeitiger Bildung von Nitrat und Nitrit. Natriumamalgam in alkalischer Lösung reducirt sie zunächst zu Phenylhydrazin, $C_6H_5 . NH . NH_2$; dann weiter zu Anilin; Zinkstaub und Essigsäure geben Anilin, Diphenyl und Diazobenzol. — Durch Untersuchung der Ester hat Bamberger es wahrscheinlich gemacht, dafs die Diazobenzolsäure als Phenylnitramin:



$$C_6H_5 . NH . NO_2$$

aufzufassen ist. Da sie aber zwei isomere Esterreihen bildet, so scheint es, dafs sie auch in der tautomeren Form einer Phenylimido-

---

[1]) D. R.-P. 72173 v. 26. Nov. 1892. — [2]) D. R.-P. 72253 v. 21. April 1893. — [3]) Ber. 26 (1893), 471, 482; 27 (1894), 359. — [4]) Bei Anwendung von Ferricyankalium entsteht auch noch Phenylferrocyanwasserstoffsäure, $C_6H_5 . H_3FeCy_6$.

salpetersäure, $C_6H_5.N=NO.OH$ reagiren kann. — Die Darstellung der Diazobenzolsäure ist den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. patentirt worden[1]).

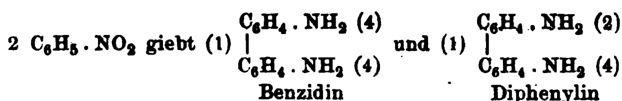
Die Bestimmung des Gehaltes an Phenolen in der rohen Carbolsäure des Handels wird nach einer 1876 von Koppeschaar angegebenen, später von Toth modificirten Methode ausgeführt, indem man das Phenol mittelst einer Bromirungslauge als Tribromphenol ausfällt und den Ueberschufs des zugesetzten Broms titrimetrisch ermittelt. Diese Methode leidet an dem Uebelstande, dafs o- und p-Kresol nur zwei Atome Brom aufnehmen, während das m-Kresol, wie Phenol ein Triderivat bildet, was sich daraus erklärt, dafs das Brom nur in die o- und p-Stellung zum Hydroxyl tritt, nicht aber in die m-Stellung. Es sind demnach richtige Resultate nur zu erhalten, wenn die untersuchten Carbolsäuren keine nennenswerthen Mengen von o- oder p-Kresol enthalten[2]).

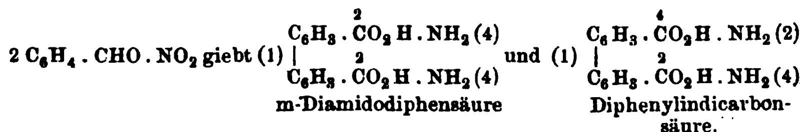
Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld haben gefunden, dafs sich Phenoläther vom Typus des Anisols, Guajacols u. s. w. verseifen lassen, wenn man sie mit Aluminiumchlorid erhitzt. Unter Entweichen von Halogenalkyl bilden sich zunächst Aluminiumdoppelverbindungen, welche beim Zersetzen mit Wasser die freien Phenole liefern. Die so zu erhaltenen, zum Theil bisher unbekannten Phenole sollen zur Herstellung von Farbstoffen, pharmaceutischen Präparaten und photographischen Entwicklern dienen[3]).

Ueber das m-Amidophenol, welches seit der Entdeckung der Rhodamine ein besonderes Interesse gewonnen hat, lauten die bisherigen Angaben nicht übereinstimmend. Es wurde deshalb von M. Ikuta[4]) einer näheren Untersuchung unterworfen. Zu seiner Darstellung diente eine von A. Leonhardt u. Co. angegebene Methode, welche in der Einwirkung von Ammoniak auf Resorcin besteht[5]). Es wurden die Eigenschaften des Phenols näher festgestellt und eine Anzahl von Derivaten dargestellt. Von diesen sei hier ein bei 121° schmelzendes Tribromderivat erwähnt.

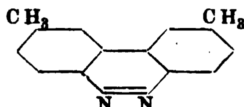
Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. erhielten ein Patent auf die Darstellung von m-Diamidodiphensäure und Diphenylindicarbonsäure; beide Säuren entstehen neben einander durch Erhitzen von m-Nitrobenzaldehyd mit Natronlauge von 40° B. und Zinkstaub[6]). Die Reaction ist analog der Umwandlung von Nitrobenzol in Benzidin und das isomere Diphenylin, nur erfolgt dabei zugleich eine Oxydation der Aldehydgruppe zu Carboxyl:

[1]) D. R.-P. 70813 v. 24. Jan. 1893. — [2]) Stockmeier u. Thurnauer, Chem.-Ztg. 17, 119, 131, 414; W. Vaubel, ibid. S. 245. — [3]) D. R.-P. 70718 v. 5. Juni 1892. — [4]) Amer. chem. Journ. 15, 39; Ber. 26 (1893), Ref. S. 378. — [5]) D. R.-P. 49060 v. 1. Dec. 1888. — [6]) D. R.-P. 69541 v. 14. Oct. 1892.





Ein dem früher[1]) besprochenen Phenazon homologes Tolazon



und Derivate desselben hat Loth. Meyer jun.[2]) dargestellt und untersucht.

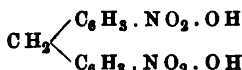
Bekanntlich entstehen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Amine in stark mineralsaurer Lösung Diazokörper, während in neutralen oder schwach sauren Lösungen meist Diazoamidoverbindungen gebildet werden. St. Niementowski[3]) hat nun gefunden, dafs gewisse Amidoverbindungen auch in stark saurer Lösung besonders zur Bildung von Diazoamidokörpern geneigt sind. Aus den bisher ermittelten Thatsachen scheint sich der Schlufs zu ergeben, dafs Diazoamidoverbindungen besonders leicht aus solchen Amidokörpern enstehen, die einen neutralen oder nur wenig ausgesprochenen chemischen Charakter besitzen, während die Amine von stark basischen Eigenschaften, oder solche, die stark saure Gruppen, wie COOH, am Kohlenstoffkern enthalten, Diazoverbindungen liefern. So giebt o-Amido-p-tolunitril, $C_6H_3 . CH_3 . CN . NH_2$, einen Diazoamidokörper, die entsprechende Säure $C_6H_3 . CH_3 . COOH . NH_2$ aber eine Diazoverbindung.

J. Haufser und P. Th. Müller[4]) haben ihre Untersuchungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazokörper fortgesetzt[5]). Sie prüften die Sulfosäuren der Diazotoluole und Diazobenzoësäuren. Auch hier bestätigte sich, dafs die p-Verbindungen die beständigsten sind; dann folgen die o-Verbindungen; die m-Körper sind die unbeständigsten. Die isomeren p- und o-Körper besitzen Constanten, welche von der Concentration der Lösungen unabhängig sind; die Constanten der m-Verbindungen stellen dagegen eine lineare Function der Concentration dar.

---

[1]) Jahrb. 1 (1891), 424. — [2]) Ber. 26 (1893), 2238. — [3]) Ibid. S. 49. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 9, 218; Ber. 26 (1893), Ref. 773. — [5]) Jahrb. 2 (1892), 436; siehe auch Hirsch, Jahrb. 1 (1891), 420.

Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[1]) haben Formaldehyd mit o-Nitrophenolen und deren Aether zu Diphenylmethanabkömmlingen, z. B.



condensirt; die Producte sollen zur Darstellung von Di- und Triphenylmethanfarbstoffen dienen.

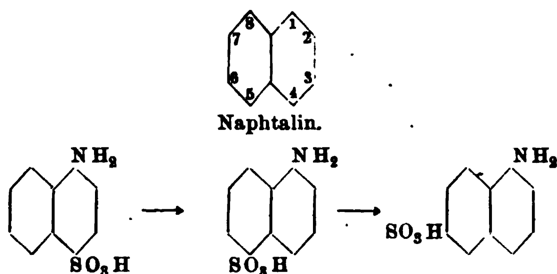
Sehr zahlreich waren im verflossenen Jahre die Publicationen, welche die, vor Allem für die Herstellung von Azofarbstoffen wichtigen Naphtalinderivate betreffen. Dieses Gebiet wächst von Jahr zu Jahr — ganz besonders in Folge des immensen, in den Patenten niedergelegten Stoffes — derartig, dafs die Orientirung immer schwieriger wird. Es ist deshalb mit Freuden zu begrüfsen, dafs die früher von Reverdin u. Nölting herausgegebene tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate[2]) jetzt in neuer Bearbeitung vorliegt[3]). Das Material ist gegen die zweite, 1888 erschienene Auflage um mehr als das Doppelte gestiegen.

Eine Uebersicht der neueren technisch interessanten Oxy- und Amidonaphtalinsulfosäuren hat auch diesmal P. Friedländer gegeben[4]).

H. Erdmann[5]) hat seine umfassenden Arbeiten über die Constitution der isomeren Naphtalinderivate fortgesetzt und dadurch die Kenntnifs dieses schwierigen Gegenstandes wesentlich erweitert. Hier seien aus dem thatsächlichen Inhalte nur einige Beobachtungen über die Sulfurirung des α-Naphtylamins angeführt. Dieser Procefs wird bekanntlich im Grofsen zur Darstellung der Naphtionsäure oder 1,4-Naphtylaminsulfosäure ausgeführt. Schon frühere Erfahrungen hatten gezeigt, dafs durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Naphtylamin auch Isomere der Naphtionsäure gebildet werden. Nach Erdmann's Beobachtungen liefert längere Einwirkung von englischer Schwefelsäure bei 130° zunächst Naphtionsäure; wird die Erwärmung bei derselben Temperatur aber längere Zeit fortgesetzt, so verschwindet die Naphtionsäure mehr und mehr, und an ihrer Stelle tritt zuerst 1,5-Naphtylaminsulfosäure auf; aber auch diese verschwindet wieder theilweise und geht in ein drittes Isomeres, die 1,6-Naphtylaminsulfosäure, über. Diese Umwandlungen stellen sich in folgendem Schema dar:

---

[1]) D. R.-P. 72490 v. 16. Febr. 1893. — [2]) Jahrb. 2 (1892), 427. — [3]) F. Reverdin u. H. Fulda, Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate. Basel, Georg & Co. — [4]) Chem.-Ztg. 17, 1413. — [5]) Lieb. Ann. 275, 184.



Zur Nomenclatur der Naphtalinderivate schlägt Erdmann vor, den bisher gebräuchlichen Bezeichnungen der Biderivate: 1,2 = Ortho, 1,3 = Meta, 1,4 = Para, 1,8 = Peri und 1,5 = Ana noch die weiteren Präfixe Epi = 1,6; Kata = 1,7; Amphi = 2,6 und Pros = 2,7 hinzuzufügen. Unserer Meinung nach wäre es sehr zu bedauern, wenn diesem Vorschlage Folge gegeben würde. Eine solche Mannigfaltigkeit der Bezeichnungen würde sicher dem Gedächtnifs aller derer, welche sich nicht fortdauernd mit den Derivaten des Naphtalins beschäftigen, zu viel zumuthen. Aufserdem sind die neu vorgeschlagenen Bezeichnungen — ebenso wie es schon bei der Anwendung der Präfixe Ortho und Meta in der Naphtalinreihe der Fall ist — bei zwei ungleichen Substituenten zum Theil durchaus zweideutig. Für die complicirten Verhältnisse des Naphtalins erscheint die Nummernbezeichnung unbedingt als die einfachste und beste. Neben derselben kann es vortheilhaft sein, die nicht mifszuverstehenden Bezeichnungen Para für 1,4, Peri für 1,8 und Ana für 1,5 zu gebrauchen; alles Weitere aber erscheint vom Uebel.

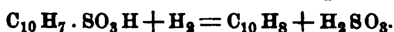
Da über die Sulfurirung des α-Naphtols widersprechende Angaben vorliegen, so haben M. Conrad und W. Fischer[1]) den Vorgang eingehend studirt. Es ergab sich, dafs beim Erwärmen von α-Naphtol mit concentrirter Schwefelsäure auf 50° wesentlich die Schäffer'sche 1,2-Sulfosäure entsteht; während durch Einwirkung einer Mischung von Schwefelsäure und Eisessig bei 45 bis 50° neben der genannten noch die 1,4-Sulfosäure von Neville und Winther gebildet wird. Wegen der Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden. Auch H. E. Armstrong und W. P. Wynne haben wieder umfassende Arbeiten auf dem Gebiete der Naphtalinderivate ausgeführt[2]).

Ueber die Festigkeitsverhältnisse einiger Naphtalinderivate haben P. Friedländer und Ph. Lucht interessante Beobachtungen mitgetheilt[3]). Sie gingen von der Erwägung aus,

---

[1]) Liebig's Ann. 273, 102. — [2]) Chem.-Ztg. 17, 882. — [3]) Ber. 26 (1893), 3028.

dafs die Festigkeit, mit welcher die Sulfogruppe im Naphtalinkern gebunden ist, bis zu einem gewissen Grade aus der Leichtigkeit beurtheilt werden kann, mit welcher dieselbe durch Wasserstoff oder Hydroxyl ersetzt wird. Die Patentliteratur enthält zahlreiche Einzelerfahrungen in dieser Hinsicht. Zur Anstellung systematischer Versuche erwies sich die Einwirkung von Natriumamalgam in wässeriger Lösung am geeignetsten. Es zeigte sich, dafs hierdurch die in der α-Stellung befindliche Sulfogruppe mit der gröfsten Leichtigkeit unter Entwickelung schwefliger Säure eliminirt wird; in der β-Stellung aber nicht, oder doch nur schwierig und nicht glatt. So geht α-Naphtalinsulfosäure in Naphtalin über:



$$C_{10}H_7 . SO_3H + H_2 = C_{10}H_8 + H_2SO_3.$$

Die β-Naphtalinsulfosäure wird unter denselben Bedingungen nicht angegriffen. Aehnliches wurde in zahlreichen Fällen beobachtet. Die Unterschiede erwiesen sich als grofs genug, um α- und β-Sulfoderivate zu unterscheiden. Die Reaction dürfte sich daher in vielen Fällen verwenden lassen, um die Constitution solcher Verbindungen zu ermitteln, oder um durch partiellen Abbau neue Isomere darzustellen.

Fr. Reverdin und Ch. de la Harpe[1]) haben ihre im vorigen Jahr[2]) besprochenen Versuche über die Bildung von Farbstoffen durch Oxydation von Amidonaphtolsulfosäuren fortgesetzt. Es hat sich in Uebereinstimmung mit den früheren Ergebnissen gezeigt, dafs nur diejenigen Verbindungen, welche die OH- und NH_2-Gruppe in der Orthostellung enthalten, Farbstoffe geben, die eine ausgesprochene Affinität zur Faser besitzen.

Zur Gehaltsbestimmung der Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren benutzt W. Vaubel[3]) die Fähigkeit dieser Körper, in wässeriger Lösung, analog den Phenolen und Aminen der Benzolreihe, Brom aufzunehmen (s. S. 426). Auch hier tritt das Brom stets in die o- oder p-Stellung zum OH bezw. NH_2. Je nach der Stellung der übrigen Substituenten werden daher ein oder mehrere Bromatome aufgenommen werden. Vaubel untersuchte eine gröfsere Anzahl der in der Technik verwendeten Verbindungen dieser Art auf ihr Verhalten gegen nascirendes Brom, und theilt dieselben auf Grund seiner Versuche in drei Classen: 1) solche, welche meist nur 1 Atom Brom aufnehmen, und bei denen die Endreaction deutlich erkannt werden kann; 2) solche, die mehrere Atome Brom aufnehmen, und bei denen die Endreaction in Folge der langsamer erfolgenden Aufnahme des zweiten und dritten Bromatoms nicht genügend leicht zu erkennen ist; 3) solche, welche unter anologen Umständen kein Brom aufnehmen. — Die Verbindungen der ersten

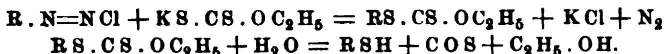
---

[1]) Ber. 26 (1893), 1279. — [2]) Jahrb. 2 (1892), 466. — [3]) Chem.-Ztg. 17, 1265, 1898.

Classe eignen sich natürlich am besten zur Bestimmung durch Bromiren.

Aus der wieder sehr umfangreichen Patentliteratur über Naphtalinderivate sei hier das Folgende hervorgehoben.

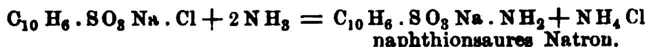
Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld haben ein Verfahren aufgefunden, welches es ermöglicht, die Sulfogruppe an vorher bestimmten Stellen in den Naphtalinkern einzuführen [1]). Man geht dabei von den Amidoderivaten aus und führt diese in die Mercaptane über, welche dann durch Oxydation die entsprechenden Sulfosäuren liefern. Der Ersatz der NH_2- durch die SH-Gruppe geschieht nach einer, vor einigen Jahren von R. Leuckart [2]) angegebenen Methode, indem man diazotirt, und dann durch Einwirkung eines Xanthogenates die entsprechenden Xanthogensäureester darstellt; letztere zerfallen beim Erhitzen mit Alkalien in Kohlenoxysulfid, Alkohol und das Thiophenol:



$$R.N{=}NCl + KS.CS.OC_2H_5 = RS.CS.OC_2H_5 + KCl + N_2$$
$$RS.CS.OC_2H_5 + H_2O = RSH + COS + C_2H_5.OH.$$

Aus Sulfosäuren der Naphtylamine wurde so eine grofse Anzahl von Naphtalindi-, -tri- und -tetrasulfosäuren dargestellt.

In der Beschreibung eines der Firma K. Oehler in Offenbach ertheilten Patentes [3]) wird hervorgehoben, dafs in den halogenirten Naphtalinsulfosäuren das Halogen eine grofse Beweglichkeit zeigt. So erhält man durch Erhitzen von α-chlor- bezw. bromnaphtalinsulfosauren Salzen mit wässerigem Ammoniak auf etwa 200° die entsprechenden α-naphtylaminsulfosauren, Salze z. B.:



$$C_{10}H_6.SO_3Na.Cl + 2NH_3 = \underset{\text{naphthionsaures Natron.}}{C_{10}H_6.SO_3Na.NH_2} + NH_4Cl$$

Auf die Darstellung der im ersten Jahrgange erwähnten „Chromotropsäure“ 1,8 - Dioxynaphtalin - 3,6 - disulfosäure $C_{10}H_4(SO_3H)_2(OH)_2$ [4]), ist inzwischen den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. ein Patent ertheilt worden [5]). Der Beschreibung sei hier noch entnommen, dafs die Säure vierbasisch ist; die wässerige alkalische Lösung fluorescirt stark violettblau; durch Eisenchlorid entsteht in neutraler Lösung eine grasgrüne Färbung. — Dieselbe Säure wird nach Patenten der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [6]) auch erhalten, wenn die 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure, $C_{10}H_4.OH.NH_2(SO_3H)_2$, oder die entsprechende Diamidonaphtalindisulfosäure $C_{10}H_4(NH_2)_2(SO_3H)_2$ mit verdünnter Alkalilauge erhitzt wird, wobei die NH_2-Gruppen als Ammoniak abgespalten und durch OH ersetzt

[1]) D. R.-P. 70296 v. 14. Jan. 1892. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 41 (1890), 179. — [3]) D. R.-P. 72336 v. 21. Mai 1893. — [4]) Jahrb. 1 (1891), 430. [5]) D. R.-P. 67563 v. 11. Mai 1890. — [6]) D. R.-P. 68721 v. 6. Sept. 1891; D. R.-P. 69190 v. 17. Sept. 1891.

werden. Erhitzt man α-Naphtylaminsulfosäuren mit concentrirter Alkalilauge, so werden sonst gewöhnlich umgekehrt die Sulfogruppen durch Hydroxyl ersetzt, während die Amidogruppe intact bleibt. So erhielten denn auch z. B. L. Cassella u. Co.[1]) durch Verschmelzen der sogenannten ϑ-Naphtylaminmonosulfosäure, $C_{10}H_6.\overset{7}{S}O_3H.\overset{1}{N}H_2$ mit Aetznatron das entsprechende ϑ-Amidonaphtol, $C_{10}H_6.\overset{7}{O}H.\overset{1}{N}H_2$.

Die Monosulfosäure des β-Naphtohydrochinons, $C_{10}H_5.\overset{4}{S}O_3H.\overset{1,2}{(OH)_2}$ erhalten die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, indem sie β-Naphtochinon, 1,2 $C_{10}H_6(O_2)$, in kalte, concentrirte Natriumbisulfitlösung eintragen; es entsteht zuerst ein Additionsproduct, welches sich jedoch nach einigem Stehen in das Natronsalz der oben formulirten Sulfosäure umwandelt[2]).

Behandelt man die, von H. Koch[3]) aufgefundenen Naphtosulfondisulfosäure, $C_{10}H_4(SO_3H)_2\left\langle\begin{matrix}O\\|\\SO_2\end{matrix}\right.$ bei gewöhnlicher Temperatur mit wässerigem Ammoniak von 20 Proc., so erhält man nach einem Patente der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[4]) das Ammoniumsalz des Naphtoltrisulfosäuremonoamids, vermuthlich $C_{10}H_4(SO_3H)_2\left\langle\begin{matrix}OH\\SO_2.NH_2\end{matrix}\right.$. Dasselbe vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen, welche sich durch besonders blaustichigen Ton auszeichnen.

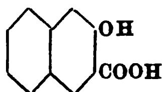
Die Naphtole lassen sich, wie lange bekannt, durch Erhitzen ihrer Natriumverbindungen mit Kohlensäure, nach Art der Salicylsäurensynthese, in Oxycarbonsäuren überführen. Die so aus dem β-Naphtol entstehende β-Oxynaphtoësäure, vom Schmelzpunkt 216°, $C_{10}H_6.OH.COOH$, wurde von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel zum Ausgangspunkte mehrerer Patente genommen[5]). Durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf 125 bis 150° geht sie in eine Disulfosäure, $C_{10}H_4(SO_3H)_2.OH.COOH$, über, welche beim Verschmelzen mit Aetznatron eine Dioxynaphtoëmonosulfosäure, $C_{10}H_4.SO_3H.(OH)_2.COOH$, liefert. Die Alkalisalze der letzteren zeigen in wässeriger Lösung gelbgrüne Fluorescenz und geben auf Zusatz von Eisenchlorid eine tief indigblaue Färbung. Die Säure dient zur Herstellung von Farbstoffen. — Wird die zuerst erhaltene Disulfosäure mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf 240 bis 280°

---

[1]) D. R.-P. 69458 v. 4. Juni 1891. — [2]) D. R.-P. 70867 v. 12. Oct. 1892. — [3]) D. R.-P. 56058 v. 1. Febr. 1890. — [4]) D. R.-P. 69518 v. 11. Mai 1890. — [5]) D. R.-P. 67000 v. 1. März 1892; 69357 v. 19. Aug. 1892; 69740 v. 8. Sept. 1892.

erhitzt, so entsteht eine β-Amidonaphtoëdisulfosäure, $C_{10}H_4(SO_3H)_2.NH_2.COOH$, welche in der Alkalischmelze die entsprechende Amidooxynaphtoëmonosulfosäure, $C_{10}H_4.SO_3H.OH.NH_2.COOH$, liefert. Auch sie soll zur Darstellung von Farbstoffen benutzt werden. — Wird die β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° bei höherer Temparatur mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so entstehen zwei isomere β-Oxynaphtoëmonosulfosäuren, $C_{10}H_5.SO_3H.OH.COOH$, welche beim Schmelzen mit Aetznatron in zwei entsprechende Dioxynaphtoësäuren, $C_{10}H_5(OH)_2COOH$, übergehen.

Die Constitution der diesen Patenten zu Grunde liegenden β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° ist schon im vorigen Jahre durch St. v. Kostanecki zu $C_{10}H_6.\overset{2}{O}H.\overset{3}{C}OOH$ oder



bestimmt worden; sie läfst sich entsprechend der Salicylsäure in ein Naphtoxanthon überführen[1]). Diese Formulirung hat — entgegen einer von H. Hosäus[2]) vertretenen abweichenden Auffassung — neuerdings durch Arbeiten von J. Schmid[3]), M. Schöpff[4]), R. Hirsch[5]) und R. Möhlau[6]) ihre volle Bestätigung gefunden. Aus letzterer Arbeit ist besonders hervorzuheben, dafs eine aus der Säure dargestellte Sulfosäure sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen vereinigt, welche auf der Faser durch Eisensalze nüancirt werden, also Beizen färben, was mit der Auffassung der β-Oxynaphtoësäure als o-Oxycarbonsäure in Uebereinstimmung ist. — J. Schmid hat auch die übrigen in den Patenten beschriebenen Verbindungen eingehend studirt und deren Constitution näher festgestellt. Angeführt seien hier nur die beiden Isomeren:

Dioxynaphtoësäure S: $C_{10}H_5.\overset{8}{O}H.\overset{2}{O}H.\overset{3}{C}OOH$ und
" L: $C_{10}H_5.\overset{6}{O}H.\overset{2}{O}H.\overset{3}{C}OOH$.

Die Soc. anon. des mat. col. et prod. chim. de St. Denis in Paris[7]) stellt Anthracenmonosulfosäure dar durch Behandeln von Anthracen mit nicht concentrirter Schwefelsäure (z. B. 53° B.) bei 120 bis 135°. Sie wird in Form ihres, in kaltem Wasser fast unlöslichen Natronsalzes isolirt und soll zur Darstellung eines sehr reinen Alizarins dienen.

---

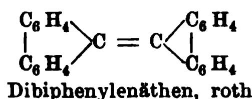
[1]) Ber. 25 (1892), 1640; siehe auch Jahrb. 2 (1892), 490; Ber. 26 (1893), 2897. — [2]) Ber. 26 (1893), 665. — [3]) Ibid. S. 1114. — [4]) Ibid. S. 1121. — [5]) Ibid. S. 1176. — [6]) Ibid. S. 3065. — [7]) D. R.-P. 72226 v. 31. Jan. 1893.

Die Farbstoffe.

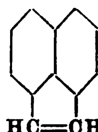
Allgemeines.

Ueber die Spectren von Azofarbstoffen hat C. Grebe[1]) eine Arbeit mitgetheilt, deren Ergebnisse sich nahezu mit denen von M. Schütze decken, über welche im vorigen Jahre berichtet wurde[2]). Die Untersuchung erstreckte sich auf über 100 Azofarbstoffe, welche auch von Grebe meist in concentrirt schwefelsaurer Lösung angewendet wurden. Es wird bestätigt, dafs die Absorptionsstreifen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte vom violetten nach dem rothen Ende des Spectrums hin wandern. Hydroxyl und Amid bewirken bei ihrem Eintritte Verschiebungen in demselben Sinne; die Stellung dieser Gruppen übt einen regelmäfsigen Einflufs auf die Lage der Streifen aus. — Die Sulfogruppe bewirkt eine Verschiebung im umgekehrten Sinne; auch die Stellung dieser Gruppe bethätigt einen durchaus regelmäfsigen Einflufs.

Zu dem Dibiphenylenäthen, über welches im vorigen Jahre als erstes Beispiel eines unzweifelhaft gefärbten Kohlenwasserstoffes berichtet wurde[3]), hat sich nun als zweites Beispiel das Acenaphtylen gesellt welches beim Ueberleiten von Acenaphtendämpfen über glühendes Bleioxyd entsteht. C. Graebe[4]) hat den Nachweis geführt, dafs die goldgelben Blättchen, in welchen dieser Körper erhalten wird, ihre Farbe nicht etwa der Anwesenheit fremder Beimengungen verdanken, sondern dafs diese vielmehr eine wirkliche Eigenschaft des Kohlenwasserstoffs selbst ist. Stellt man die Formeln der beiden gefärbten Kohlenwasserstoffe einander gegenüber:



Dibiphenylenäthen, roth



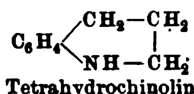
Acenaphtylen, gelb

so erscheint es unzweifelhaft, dafs der Aethylenrest >C=C< in seiner besonderen Verbindung mit den Benzolkernen die Ursache der Färbung ist. Dieser Schlufs wird durch die Thatsache bestätigt, dafs beide Körper mit Brom ungefärbte Additionsproducte liefern, aus welchen durch Natrium in Toluollösung die ursprüng-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 673. — [2]) Jahrb. 2 (1892), 11, 430. — [3]) Jahrb. 2 (1892), 430; siehe auch H. E. Armstrong, Chem.-Ztg. 17, 1746. — [4]) Ber. 26 (1893), 2354.

lichen Kohlenwasserstoffe mit ihrer charakteristischen Farbe regenerirt werden.

E. Bamberger hat seine umfassenden Untersuchungen über die Hydrirung aromatischer Verbindungen, welche, soweit sie die Theorie der Farbstoffe berührten, vor zwei Jahren eingehender besprochen wurden[1]), in Gemeinschaft mit E. A. Zumbro fortgesetzt[2]). Er hatte früher gefunden, dafs das Chinolin beim Uebergange in Tetrahydrochinolin die Eigenschaften eines am Stickstoff alkylirten Anilins annimmt, und also der mit dem Benzolkern verbundene hydrirte Pyridinkern sich wie eine offene, stickstoffhaltige Seitenkette verhält. Die neue Arbeit führt nun zu dem Ergebnisse, dafs hydirte Indole ganz dieselben Beziehungen aufweisen. Das Indol ist eine Vereinigung von Benzol und Pyrrol, sowie Chinolin eine solche von Benzol und Pyridin. Nach den früheren Erfahrungen mufste angenommen werden, dafs die Hydroproducte des Indols und des Chinolins im Verhältnisse wahrer Homologie stehen:



Tetrahydrochinolin

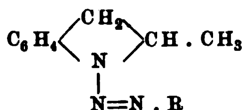


Dihydroindol

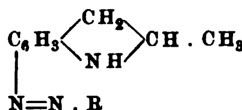
Die Versuche haben diese Annahme vollkommen bestätigt. Bei denselben wurde das bisher nicht zugängliche Dihydroindol durch das leicht zu beschaffende homologe Dihydromethylketol ersetzt. Dasselbe verhält sich in der That genau wie Tetrahydrochinolin; mit Diazokörpern vereinigt es sich je nach den Umständen zu Diazoamidoverbindungen oder wahren Azofarbstoffen:



Dihydromethylketol



Diazoamidokörper



Azofarbstoff

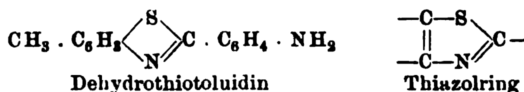
Die Azokörper verhalten sich genau wie die p-Azofarbstoffe der Benzolreihe; bei der reducirenden Spaltung geben sie eine Base



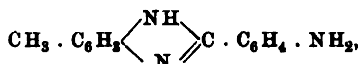
welche die Eigenschaften eines p-Diamins zeigt; sie giebt die Methylenblaureaction, läfst sich in Indamine, Indophenole, Safranine überführen, giebt Farbstoffe vom Typus des Toluylenblau und Toluylenroth und mit $FeCl_3$ eine Farbenreaction, welche der des p-Amidotetrahydrochinolins vollkommen gleich ist.

[1]) Jahrb. 1 (1891), 408 ff. — [2]) Ber. 26 (1893), 1285.

Die Fähigkeit, die Baumwollfaser ohne Mitwirkung von Beizen „substantiv“ zu färben, welche man zuerst an den vom Benzidin und ähnlich constituirten Diaminen sich ableitenden Tetrazofarbstoffen kennen lernte, kommt, wie im vergangenen Jahre näher entwickelt wurde, auch den Derivaten des Dehydrothiotoluidins zu[1]). Diese Base enthält den Thiazolring:



Letzterer mufs wohl als der Träger der für die Farbentechnik wichtigen Affinität zur Pflanzenfaser angesehen werden. E. Lellmann legte sich nun die Frage vor, ob nicht analog zusammengesetzte Atomcomplexe ähnliche Wirkungen hervorbringen möchten, und studirte sie in Gemeinschaft mit R. Hailer[2]). Er stellte zunächst das p-Amidobenzenyltoluylenamidin dar:



welches sich vom Dehydrothiotoluidin nur dadurch unterscheidet, dafs es an Stelle eines Schwefelatoms die Imidgruppe enthält. Es zeigte sich, dafs diese Amidinbase nach erfolgter Diazotirung sich mit geeigneten Componenten in der That zu substantiven Baumwollfarbstoffen vereinigt. Beim Ersatz des Schwefels durch die Imidgruppe bleibt also die in Frage kommende Eigenschaft des Thiazolringes erhalten. — Aehnliche, zum Theil freilich weniger scharfe Resultate wurden bei anderen, analog constituirten Verbindungen erhalten.

Ein neues Princip, um Farbstoffe wasserlöslich zu machen, ist von den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld zur Anwendung gebracht worden[3]). Sie fanden, dafs die Polyoxyanthrachinone, wie Alizarinbordeaux und die Alizarincyanine[4]) durch starke Salpetersäure in wasserlösliche Nitroverbindungen übergeführt werden (s. w. u. Oxyketonfarbstoffe). Ob und inwieweit ähnliche Ergebnisse auch in anderen Farbstoffgruppen zu erzielen sind, mufs natürlich abgewartet werden.

Die physiologischen Wirkungen der künstlichen Farbstoffe haben schon vor längerer Zeit vielfachen Anstofs zu Discussionen gegeben. Insbesondere war es die Frage nach der Giftigkeit des Fuchsins, welche die Gemüther erregte — in Rücksicht auf seine Zulassung zum Färben von Genufsmitteln — und

[1]) Jahrb. 2 (1892), 485. — [2]) Ber. 26 (1893), 2759. — [3]) D. R.-P. 70782 v. 27. Oct. 1891. — [4]) Jahrb. 1 (1891), 488; 2 (1892), 495.

welche schliefslich im Sinne seiner völligen Unschädlichkeit entschieden wurde. Indessen stehen die basischen Farbstoffe ihrer chemischen Natur nach doch einigermafsen den Alkaloiden nahe, und manche von ihnen sind bereits für medicinische Zwecke in Vorschlag gebracht worden. So das Methylenblau, welches (zinkfrei) als Ersatz für Chinin dienen sollte, anscheinend aber sich keiner grofsen Beliebtheit erfreut [1]) — Auramin und Methylviolett werden neuerdings unter dem Namen Pyoctaninum aureum bezw. coeruleum als antiseptische Heilmittel empfohlen. — H. Erdmann [2]) hat nun kürzlich darauf hingewiesen, dafs die basischen Farbstoffe zum Theil giftig sind, dafs aber die Giftigkeit durch Einführung saurer Gruppen, besonders von Sulfogruppen, im Allgemeinen vermindert oder auch ganz aufgehoben wird. Die Säurefarbstoffe, welche stets eine oder mehrere Sulfogruppen enthalten, und in der Bekleidungsindustrie eine besonders wichtige Rolle spielen, sind daher meistens ungiftig.

Ein systematischer Gang zur qualitativen Analyse der Theerfarbstoffe ist im Laufe des Jahres von zwei Seiten veröffentlicht worden. Der von G. Green [3]) in Vorschlag gebrachte schliefst sich einem vor mehreren Jahren von Weingärtner [4]) ausgearbeiteten an. Nach demselben werden die Farbstoffe zunächst in wasserlösliche und nicht lösliche, ferner durch Tannin in basische und saure geschieden. Weiter dient die gröfsere oder geringere Leichtigkeit, mit welcher die Farbstoffe durch Zinkstaub reducirt, bezw. durch Oxydation wieder hergestellt werden, zur Charakterisirung der einzelnen Classen. — G. Rota [5]) benutzt als Gruppenreagens Zinnchlorür und Salzsäure, und unterscheidet die Farbstoffe zunächst in solche, welche dadurch reducirt werden, und unreducirbare. Die ersteren werden dann in solche getheilt, welche durch Oxydation nicht wieder hergestellt werden, und solche, die sich dadurch regeneriren lassen. Die nicht reducirbaren werden dann je nach ihrem Verhalten gegen Kali in Amido- und Oxykörper geschieden. Zur weiteren Charakterisirung dienen specielle Reactionen, z. B. die Färbung der Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Selbstverständlich können solche systematische Untersuchungsmethoden nur auf die wichtigsten und fest eingebürgerten Farbstoffe Rücksicht nehmen.

Eine ausführliche, von R. Nietzki verfafste Abhandlung über die Untersuchung der Theerfarbstoffe und der zu ihrer Darstellung dienenden Roh- und Zwischenproducte befindet sich in

---

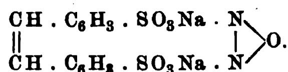
[1]) Handelsber. v. Gehe u. Co., April 1893, S. 46. — [2]) Lehne's Färberztg. 1892/93, S. 157. — [3]) Journ. soc. chem. Ind. 12, 3. — [4]) Chem.-Ztg. 1887, S. 135, 165. — [5]) Nuovo metodo di analisi delle materie coloranti artificiali derivate dal catrame del Dott. Giovanni Rota, Roma 1893.

der 1893 erschienenen dritten Auflage von Fr. Böckmann's Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden[1]; nachdem erst vor zwei Jahren der zweite Band von Jul. Post's Chemisch-technischer Analyse in zweiter Auflage erschienen[2], in welchem derselbe Gegenstand durch E. Nölting bearbeitet wurde, ist also für die Befriedigung des analytischen Bedürfnisses auf diesem Gebiete in ausgezeichneter Weise gesorgt.

Ein anderes Werk, welches eben im Erscheinen begriffen ist, wird ohne Zweifel von Allen, welche sich specieller mit Theerfarben zu beschäftigen haben, lebhaft begrüfst werden: es ist eine tabellarische Uebersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Färberei und Zeugdruck, von Dr. Adolf Lehne, mit Ausfärbungen jedes einzelnen Farbstoffes und Zeugdruckmustern[3]. In der Vorrede bezeichnet der Verfasser seine Arbeit als eine Ergänzung der Schultz-Julius'schen Tabellen[4], und als solche ist sie in der That von hohem Werthe. Nicht nur dem Techniker, sondern auch dem Lehrer wird sie bei seinen wissenschaftlichen Arbeiten, ganz besonders aber in den Vorlesungen über Farbenchemie von grofsem Nutzen sein.

Nitroso- und Azoxyfarbstoffe.

Unter dem Namen Sonnengelb, Mikadobraun und Mikadoorange sind seit mehreren Jahren drei Farbstoffe bekannt, welche als Azoxykörper aufgefafst werden[5]. Das Sonnengelb wird durch Kochen von p-Nitrotoluol-o-Sulfosäure, $C_6H_3.\overset{1}{CH_3}.\overset{4}{NO_2}.\overset{2}{SO_3H}$, mit Natronlauge erhalten; läfst man das Alkali in Gegenwart oxydirbarer Körper auf die Nitrotoluolsulfosäure einwirken, so entstehen die beiden anderen Farbstoffe. Ueber die Natur dieser Körper ist noch wenig bekannt; das Sonnengelb formulirt G. Schultz[6] als Natriumsalz der Azoxystilbendisulfosäure:

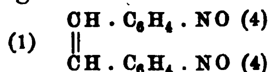


O. Fischer und E. Hepp[7] haben versucht, die Reactionen, welche der Bildung dieser Farbstoffe zu Grunde liegen, aufzuklären,

---

[1] Berlin 1893. — [2] Braunschweig 1890/91. — [3] Berlin 1893. — [4] Zweite Auflage. Berlin 1891; siehe Jahrb. 1 (1891), 414. — [5] A. Leonhardt u. Co., D. R.-P. 46 252 v. 13. Jan. 1888; G. Schultz u. F. Bender, Ber. 19 (1886), 3234. — [6] Schultz-Julius, Tabellen, 2. Auflage, S. 6. — [7] Ber. 26 (1893), 2231.

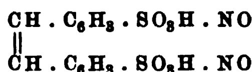
und sie haben einige Zwischenproducte isoliren können. Durch Einwirkung von Natriummethylat auf p-Nitrotoluol hat vor Jahren H. Klinger[1]) eine rothe Verbindung erhalten, welche von Schultz und Bender in Stilben übergeführt wurde, und der Analyse nach als Azoxystilben aufgefafst werden konnte. O. Fischer und E. Hepp haben bei gelindem Erwärmen von p-Nitrotoluol mit concentrirter methylalkoholischer Natronlauge neben dem Klinger'schen Condensationsproducte eine kleine Menge p-Dinitrodibenzyl, $C_6H_4.NO_2.CH_2.CH_2.C_6H_4.NO_2$, und p-Dinitrostilben, $C_6H_4.NO_2.CH = CH.C_6H_4.NO_2$, erhalten; das Hauptproduct der Reaction aber ist ein Dinitrosostilben, dem vorläufig die Formel



$$(1)\ \begin{matrix} CH\,.\,C_6H_4\,.\,NO\ (4) \\ \| \\ CH\,.\,C_6H_4\,.\,NO\ (4) \end{matrix}$$

zuzuschreiben ist. Es ist ein indifferenter Körper, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe löst; durch Reduction giebt es p-Diamidostilben, $H_2N.C_6H_4.CH{=}CH.C_6H_4.NH_2$.

Wird p-Nitrotoluol-o-sulfosäure in eine auf 80° erwärmte Natronlauge von 10 bis 17° B. eingetragen, so entsteht p-Dinitrosostilbendisulfosäure:



$$\begin{matrix} CH\,.\,C_6H_3\,.\,SO_3H\,.\,NO \\ \| \\ CH\,.\,C_6H_3\,.\,SO_3H\,.\,NO \end{matrix}$$

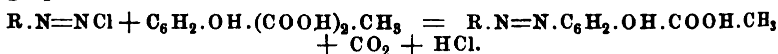
Bei Anwendung schwächerer Natronlauge werden statt dessen die unter dem Namen Sonnengelb im Handel befindlichen Farbstoffe erhalten, die sich in concentrirter Schwefelsäure violett lösen. Die Disulfosäure des Dinitrosostilbens dagegen giebt mit Schwefelsäure eine rein kirschrothe Lösung. Sie bildet gelbe Kryställchen; das Kalium- und Ammoniumsalz sind in Wasser leicht löslich; die Salze der alkalischen Erden fast unlöslich; das Baryumsalz ist ein orangegelber Niederschlag. — Durch Oxydation geht die Nitrososäure in Dinitrostilbendisulfosäure, $NO_2.SO_3H.C_6H_3.CH = CH.C_6H_3.SO_3H.NO_2$ über. Diese wird durch Zinn und Salzsäure zu Diamidostilbendisulfosäure, $H_2N.SO_3H.C_6H_3.CH = CH.C_6H_3.SO_3H.NH_2$, reducirt. Letztere wird auch durch Reduction der Dinitrosostilbendisulfosäure erhalten. Durch gemäfsigte Reduction, z. B. Eisenvitriol und Alkali, entstehen aus ihr Farbstoffe von rötherem Ton; vielleicht Azoxy- und Azostilbendisulfosäure. Doch konnten weder aus den so dargestellten noch aus den Handelsproducten — Mikadobraun und Mikadoorange — krystallisirte Körper erhalten werden.

[1]) Ber. 16 (1883), 941.

Azofarbstoffe.

Bei der Combination von Diazokörpern mit aromatischen Aminen und Phenolen tritt der Diazorest gegenüber der Amido- oder Hydroxylgruppe in erster Linie in die p-, und wenn diese besetzt ist, in die o-Stellung, eventuell auch in beide. Metaoxy- oder Amidoazoverbindungen konnten auf entsprechendem Wege nicht erhalten werden. Ueber eine scheinbare Ausnahme von dieser Regel, welche v. Kostanecki und Zibell aufgeklärt haben, wurde vor zwei Jahren berichtet [1]).

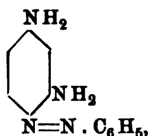
Ein ganz ähnlicher Fall wurde kürzlich von A. Blank [2]) untersucht. Nach einem französischen Patente Nr. 221 370 combinirt sich die α-Oxyuvitinsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{OH} . (\overset{2,4}{COOH})_2 \overset{6}{CH_3}$, leicht und glatt mit Diazoverbindungen, obwohl in ihr die p-, sowie beide o-Stellungen gegenüber dem OH besetzt sind. Blank hat nun gefunden, dafs bei dieser Reaction — genau wie in dem von v. Kostanecki uud Zibell untersuchten Falle der p-Oxybenzoësäure — die eine der beiden Carboxylgruppen als Kohlensäure abgespalten und durch den Diazorest ersetzt wird:



$$R.N{=}NCl + C_6H_2.OH.(COOH)_2.CH_3 = R.N{=}N.C_6H_2.OH.COOH.CH_3 + CO_2 + HCl.$$

Die nähere Untersuchung zeigte, dafs von den beiden Carboxylen das zum OH in p-Stellung befindliche verdrängt und durch den Diazorest ersetzt wird.

In naher Beziehung hierzu stehen zwei Abhandlungen, welche O. N. Witt in Gemeinschaft mit Fr. Mayer, bezw. E. S. Johnson, veröffentlicht hat [3]). Seit der Entdeckung des Chrysoidins nimmt man mit Griefs allgemein an, dafs nur die Diamine, Dioxybenzole und Amidophenole der Metareihe der directen Vereinigung mit Diazokörpern zu Azofarbstoffen fähig sind. In der That bildet nur das m-Phenylendiamin ein Chrysoidin, nicht aber das o- und p-Diamin. Die Formel des Chrysoidins,



läfst den Grund dieses Verhaltens leicht erkennen; in ihm ist der Diazorest zu einer der beiden Amidogruppen in o-, zur andern in p-Stellung getreten. Eine solche Combination ist aber nur bei dem

1) Jahrb. 1 (1891), 431. — 2) Ber. 26 (1893), 602. — 3) Ibid. S. 1072, 1908.

m-Diamin möglich, während der Eintritt in die isomere o- oder p-Verbindung nothwendig zu einer Metastellung des Diazorestes gegenüber einer der Amidogruppen führen müfste. Schon vor zwei Jahren wurde indessen von O. N. Witt [1]) die Beobachtung gemacht, dafs auch das 1,2-Dioxynaphtalin (β-Naphtohydrochinon) sich mit Diazokörpern zu Azofarbstoffen vereinigt [2]). — Es hat sich nun gezeigt, dafs auch das Brenzcatechin oder o-Dioxybenzol, 1,2 $C_6H_4(OH)_2$, mit Diazoverbindungen energisch reagirt und dabei stets die entsprechenden Azofarbstoffe liefert; allerdings werden von diesen gute Ausbeuten nur unter ganz bestimmten, in jedem Falle erst festzustellenden Bedingungen erhalten, während bei weniger vorsichtiger Arbeit unlösliche, theerige Producte in grofsen Mengen entstehen. So wird das Benzolazobrenzcatechin, $C_6H_5.N = N.C_6H_3(OH)_2$ [3]), nur in geringen Mengen erhalten, wenn man Diazobenzolchlorid in wässeriger Lösung auf Brenzcatechin einwirken läfst, reichlich aber in alkoholischer Lösung. Es scheidet sich als granatrother Niederschlag ab und wird nach passender Reinigung aus Alkohol krystallisirt erhalten. Dabei tritt es je nach den Bedingungen in drei verschiedenen Modificationen auf, welche sich nach Belieben in einander verwandeln lassen. Die gewöhnliche stabile Form bildet tief granatrothe Nadeln oder Prismen und Drusen mit blauem Flächenschimmer; eine labile Form erscheint in goldglänzenden Blättchen, und die dritte, wieder stabile Modification wird in undeutlichen Krystallen erhalten. — Das Benzolazobrenzcatechin ist in Wasser sehr schwer löslich; es ist ein Farbstoff, welcher in Folge der Anwesenheit zweier in o-Stellung befindlicher Hydroxylgruppen die Fähigkeit besitzt, Beizen anzufärben: Baumwolle, mit Thonerde gebeizt, goldgelb, mit Eisen oder Chrom gebeizte graubraun [4]). — Mit anderen Diazokörpern vereinigt sich das Brenzcatechin zu ähnlichen Azofarbstoffen. Das Benzolazobrenzcatechin wurde übrigens auch auf einem Umwege erhalten, indem Brenzcatechin zuerst in das Monobenzoat,



$$C_6H_4(OC_7H_5O)OH,$$

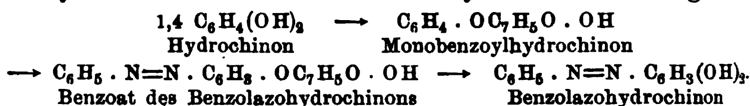
übergeführt, dieses mit Diazobenzolchlorid combinirt und dann die Benzoylgruppe wieder abgespalten wurde.

Derselbe indirecte Weg führte dann auch zu den Azoderivaten des dritten Dioxybenzols, des Hydrochinons, (1,4) $C_6H_4(OH)_2$. Das Monobenzoat dieses Phenols vereinigt sich in alkoholischer

---

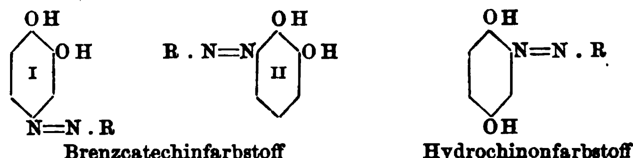
1) Jahrb. 1 (1891), 420. — 2) P. Friedländer u. S. v. Zakrzewski haben dasselbe an dem 2,3-Dioxynaphtalin beobachtet (Ber. 27 (1894), 763; siehe auch D. R.-P. 57 525 v. 3. Aug. 1890). — 3) Von Witt nach G. Schultz als Anilin-azo-brenzcatechin bezeichnet. — 4) Vergl. auch über Azofarbstoffe des β-Naphtohydrochinons: Jahrb. 1 (1891), 421.

Lösung mit Diazobenzolchlorid, und der erhaltene Azofarbstoff wird dann durch alkoholisches Kali verseift und dadurch in das Benzolazohydrochinon oder Anilinazohydrochinon übergeführt:



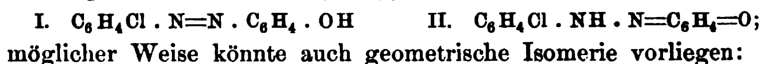
Auch aus dem Hydrochinon konnten in entsprechender Weise mittelst anderer Diazoverbindungen ähnliche Farbstoffe erhalten werden.

Was die Constitution dieser Körper betrifft, so kann die der Hydrochinonfarbstoffe nicht zweifelhaft sein, da p-Derivate mit gleichen Substituenten bei weiterer Substitution nur ein Triderivat geben können; für die Brenzcatechinkörper sind nach ihrer Bildung zwei Formeln möglich:



Von diesen hat wohl I gegenüber II die gröfsere Wahrscheinlichkeit. In allen Fällen ist hier der Azorest zu einem OH in die m-Stellung getreten, und die directe Bildung der Brenzcatechinkörper zeigt unzweifelhaft, dafs das „Chrysoidingesetz“ eine Einschränkung erfahren mufs. Immerhin erfolgt die Vereinigung der Diazokörper mit Brenzcatechin nur unter besonderen Verhältnissen, und nicht mit der Leichtigkeit, wie bei dem Resorcin (m-Dioxybenzol). — Die Bildung der Hydrochinonfarbstoffe auf indirectem Wege hat dagegen mit dem Chrysoidingesetze nichts zu thun, da bei diesem Vorgange das eine der beiden Phenolhydroxyle durch die Benzoylgruppe neutralisirt ist und daher auf den Verlauf des Paarungsprocesses keinen Einflufs üben kann.

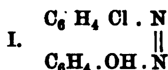
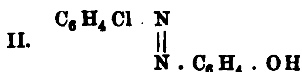
Interessante Isomeriefälle in der Azoreihe sind von J. T. Hewitt [1]) beobachtet worden. Derselbe fand, dafs das aus o-Chloranilin und Phenol zu erhaltende o-Chlorbenzolazophenol, welches in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 85° krystallisirt, durch Erwärmen auf 80° in eine isomere rothe, bei 96° schmelzende Modification übergeht. Vielleicht ist die eine Verbindung der wahre Azokörper (I), die andere das Hydrazon (II):



möglicher Weise könnte auch geometrische Isomerie vorliegen:

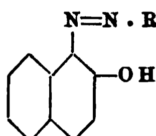
---

[1]) Ber. 26 (1893), 2975.

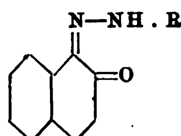
I. 
II. 

Eine experimentelle Entscheidung konnte bisher noch nicht herbeigeführt werden.

Die Frage, ob o-Azofarbstoffe als wahre Azokörper, oder aber als chinoide Hydrazonverbindungen aufzufassen seien, welche in den letzten Jahren mehrfach bearbeitet wurde[1]), suchte R. Meldola in Gemeinschaft mit E. M. Hawkins und F. B. Burls für die Derivate des β-Naphtols zu lösen[2]). Den beiden Anschauungen entsprechen die beiden Formeln


I. Azoformel

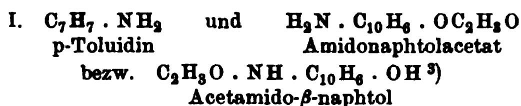
und


II. Hydrazonformel

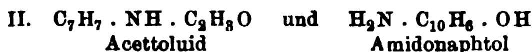
Es wurde das Acetylderivat des p-Toluolazo-β-naphtols der Spaltung durch hydrirende Mischungen unterworfen. Je nachdem diesem Körper die Azo- oder die Hydrazonformel

I. $C_7H_7 . N{=}N . C_{10}H_6 . OC_2H_3O$ oder II. $C_7H_7(C_2H_3O)N{-}N{=}C_{10}H_6{=}O$

zukommt, waren dabei verschiedene Reductionsproducte zu erwarten, nämlich:



I. $C_7H_7 . NH_2$ (p-Toluidin) und $H_2N . C_{10}H_6 . OC_2H_3O$ (Amidonaphtolacetat)
bezw. $C_2H_3O . NH . C_{10}H_6 . OH$[3]) (Acetamido-$\beta$-naphtol)



II. $C_7H_7 . NH . C_2H_3O$ (Acettoluid) und $H_2N . C_{10}H_6 . OH$ (Amidonaphtol)

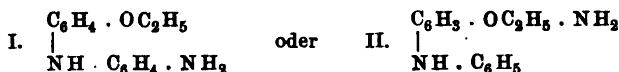
Der Versuch hat aber die gewünschte Entscheidung nicht gebracht, da eine ganze Anzahl verschiedener Reductionsproducte auftraten, unter anderen neben Acettoluid auch Acetamido-β-naphtol. Die Ursache ist wahrscheinlich in der vorübergehenden Bildung von Anhydrobasen zu suchen, welche dann theils in einem, theils in anderem Sinne gespalten werden. — In anderen analogen Fällen wurden ähnliche Resultate erhalten.

Auch P. Jacobson und W. Fischer beobachteten bei ihrer im vergangenen Jahre besprochenen Untersuchung über die Reduction des Benzolazophenetols, $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . OC_2H_5$, neben der normalen Spaltung das Auftreten secundärer Reactionen[4]).

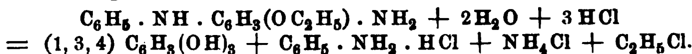
---

[1]) Jahrb. 1 (1891), 432 ff.; 2 (1892), 432. — [2]) Journ. chem. Soc. 1893, 1, 923. — [3]) Siehe W. Böttcher, Ber. 16 (1883), 629, 1933. — [4]) Jahrb. 2 (1892), 432.

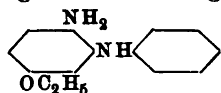
Während nur etwa 25 Proc. des Azokörpers unter Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen in Anilin, $C_6H_5.NH_2$, und p-Phenetidin, $H_2N.C_6H_4.OC_2H_5$ zerfallen, fixirt der Rest zwei Atome Wasserstoff. Es entsteht dabei zunächst offenbar die Hydrazoverbindung $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.OC_2H_5$, welche aber sogleich eine molekulare Umlagerung im Sinne der Benzidinbildung erfährt. Die nähere Untersuchung hatte indessen ergeben, dafs die Benzidinbildung gewissermafsen „auf halbem Wege stehen geblieben war“, und dem, übrigens schon früher von R. Bohn [1]) beobachteten Reductionsproducte mufste eine der beiden folgenden Formeln zugeschrieben werden:



P. Jacobson hat nun diese Arbeiten zum Theil in Gemeinschaft mit F. C. Fertsch, W. Fischer, F. Henrich und J. Klein fortgesetzt [2]). Es wurde zunächst die „Bohn'sche Base“ durch Erhitzen mit Salzsäure gespalten und dabei Chloräthyl, Ammoniak und Anilin erhalten, was zu Gunsten der Formel II. gedeutet wird, da aus einem Körper I. wohl kaum Anilin entstehen würde. Die Zersetzung verläuft wahrscheinlich im Sinne der Gleichung


$$C_6H_5 . NH . C_6H_3(OC_2H_5) . NH_2 + 2H_2O + 3HCl$$
$$= (1,3,4)\ C_6H_3(OH)_3 + C_6H_5 . NH_2 . HCl + NH_4Cl + C_2H_5Cl.$$

Der Nachweis eines Trioxybenzols wurde nicht versucht. — Die Richtigkeit der aus den Spaltungsproducten erschlossenen Formel wurde dann auf synthetischem Wege bestätigt. Es zeigte sich aber weiter, dafs bei der Reduction des Benzolazophenetols neben der Bohn'schen Base in kleiner Menge noch eine isomere Verbindung entsteht. Für beide Körper ergab die nähere Untersuchung schliefslich folgende aufgelöste Formeln:



Bohn'sche Base, Derivat des o-Amidodiphenylamins



Isomere Base, Derivat des p-Amidodiphenylamins

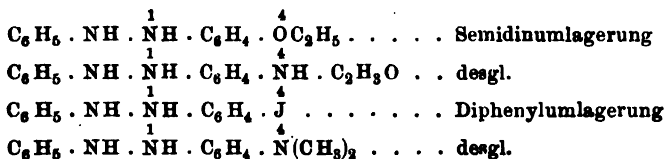
Demnach werden bei der Reduction des Benzolazophenetols circa 25 Proc. normal in Anilin und p-Phenetidin gespalten; daneben verläuft die halbe Benzidinumlagerung — neuerdings zweckmäfsig als Semidinumlagerung bezeichnet — welche etwa 50 Proc. Bohn'sche Base und 5 Proc. des Isomeren liefert.

---

[1]) Inaug.-Dissert. Zürich 1883. — [2]) Ber. 26 (1893), 681, 688, 699.

Weiter hat P. Jacobson den Einflufs substituirender Gruppen auf den Verlauf dieser Reactionen untersucht. Es zeigte sich dabei, dafs ein solcher in der That zuweilen in bemerkenswerther Weise zu erkennen ist. Die aus der Semidinumlagerung hervorgehenden isomeren Basen werden als o- und p-Semidinbasen bezeichnet.

Das Benzolazo-o-kresetol, $C_6H_5 . N{=}\overset{1}{N} . C_6H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{O}C_2H_5$ verhält sich dem Benzolazophenetol analog: es giebt als Hauptproduct ein o-Semidin, daneben in geringer Menge ein p-Semidin, während etwa $^1/_3$ normal gespalten wird. Bei einigen anderen treten o- und p-Semidine nahezu in gleicher Menge auf. Die Verbindungen $C_6H_5 . N{=}\overset{1}{N} . C_6H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{O}C_2H_5$ und $C_6H_4 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{1}{N}{=}\overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{4}{O}C_2H_5$ dagegen werden zum kleineren Theile gespalten, zum gröfseren umgelagert; die Umlagerungsproducte bestehen aber in diesen Fällen aus etwa 50 Proc. p-Semidin, während o-Semidine überhaupt nicht aufgefunden werden konnten. Ziemlich allgemein scheint die Anwesenheit eines Methyls in o-Stellung zur Azogruppe die o-Semidinbildung zu verhindern, bezw. zu erschweren. — Das p-Toluolazophenetol, $C_6H_4 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{1}{N}{=}\overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{4}{O}C_2H_5$, wiederum wird durch saure Zinnchlorürlösung quantitativ in p-Toluidin, $C_6H_4 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{1}{N}H_2$, und p-Phenetidin, $C_6H_4 . \overset{1}{N}H_2 . \overset{4}{O}C_2H_5$, gespalten. Unter Anwendung gewisser Vorsichtsmafsregeln ist aber auch hier Semidinumlagerung zu erreichen. — Weitere Beobachtungen zeigten, dafs für die Umlagerungsart der Hydrazokörper nicht nur die Stellung der Substituenten, sondern auch ihre Natur von bestimmendem Einflusse ist. So zeigen z. B. die folgenden, der Stellung nach analogen Hydrazokörper die folgenden Reactionsverhältnisse:



$C_6H_5 . NH . \overset{1}{N}H . C_6H_4 . \overset{4}{O}C_2H_5$ . . . . . Semidinumlagerung

$C_6H_5 . NH . \overset{1}{N}H . C_6H_4 . \overset{4}{N}H . C_2H_3O$ . . desgl.

$C_6H_5 . NH . \overset{1}{N}H . C_6H_4 . \overset{4}{J}$ . . . . Diphenylumlagerung

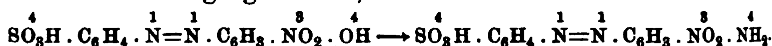
$C_6H_5 . NH . \overset{1}{N}H . C_6H_4 . \overset{4}{N}(CH_3)_2$ . . . . desgl.

Unter Diphenylumlagerung ist natürlich die Bildung von Benzidinderivaten verstanden.

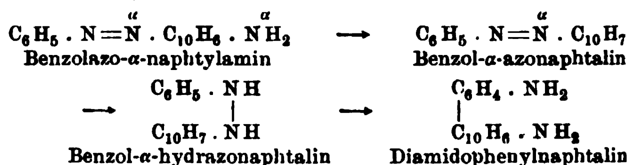
E. Täuber[1]) hat einige Derivate des Oxyazobenzols durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak in die entsprechenden

[1]) Ber. 26 (1893), 1872.

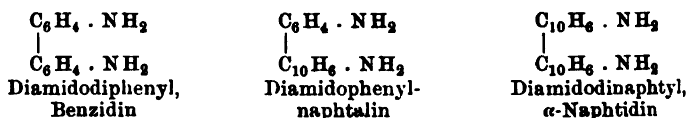
Amidoverbindungen übergeführt und gefunden, dafs die sulfurirten Azofarbstoffe des o-Nitrophenols dieser Umsetzung besonders leicht zugänglich sind, z. B.:



R. Nietzki und R. Zehnther [1]) haben das Benzolazo-α-naphtylamin durch Elimination der NH_2-Gruppe in Benzolazonaphtalin, und dieses weiter nach der Reduction zu dem entsprechenden Hydrazokörper in das Benzidin übergeführt:



Die Bildung einer isomeren Base, wie sie bei der Umlagerung des Hydrazobenzols und des α-Hydrazonaphtalins beobachtet wird, konnte in diesem Falle nicht constatirt werden. Die drei Körper



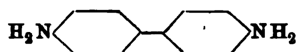
zeigen insofern einen, ihrer analogen Constitution entsprechenden Parallelismus des chemischen Verhaltens, als sie sich in Tetrazoverbindungen überführen lassen, welche sich mit Aminen und Phenolen, sowie deren Sulfosäuren zu Disazofarbstoffen vereinigen. Aber während die vom Benzidin sich ableitenden Farbstoffe als substantive Baumwollfarbstoffe eine hervorragende technische Bedeutung besitzen, geht den Naphtidinfarbstoffen die Fähigkeit, die ungebeizte Baumwollfaser anzufärben, fast ganz ab; die Farbstoffe des Diamidophenylnaphtalins stehen in dieser Hinsicht, ebenso wie in ihrer Zusammensetzung, zwischen den Benzidin- und Naphtidinderivaten; sie zeigen zwar einige Verwandtschaft zur Pflanzenfaser, stehen aber sowohl hierin, als auch in der Reinheit der Färbung den Benzidin- und Tolidinfarbstoffen bedeutend nach.

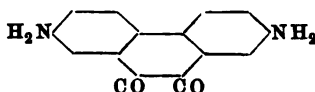
Aehnliche Ergebnisse lieferte die Untersuchung des dem Benzolazonaphtalin homologen o-Toluol-α-azonaphtalins, $C_7H_7 . N{=}N . C_{10}H_7$.

S. Litthauer [2]) hat substantive Baumwollfarbstoffe aus dem — in seiner Structur dem Benzidin ähnlichen — Diamidophenanthrenchinon dargestellt:

---

[1]) Ber. 26 (1893), 143. — [2]) Ibid. S. 848.





Benzidin

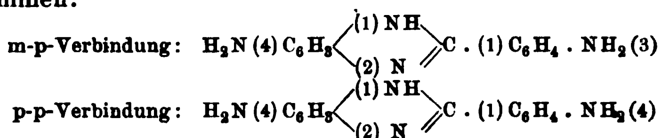
Er fand, dafs dieselben die Baumwolle annähernd so stark anfärben, wie das Congoroth. Wie früher berichtet [1]), wird nun die Verwandtschaft der Benzidinfarbstoffe zur Pflanzenfaser durch den Eintritt substituirender Gruppen sehr beeinträchtigt, wenn sie den Amidogruppen gegenüber die Metastellung einnehmen. In diesem Falle sind nun die beiden CO-Gruppen des Diamidophenanthrenchinons. Der Verfasser weist darauf hin, dafs in diesem und einigen anderen bereits bekannten Fällen offenbar die Ringschliefsung unter den substituirenden Gruppen deren nachtheiligen Einflufs auf das Färbvermögen beseitigt. Siehe das isomere Carbazolgelb [2]).

Ein anderes neues Ausgangsmaterial für die Darstellung substantiver Baumwollazofarbstoffe erhielten die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. [3]) aus dem Benzanilid, $C_6H_5 . NH . CO . C_6H_5$. Dasselbe giebt durch Behandeln mit starker Salpetersäure und Schwefelsäuremonohydrat ein Trinitroderivat, und dieses durch Reduction ein Triamin. Beim Erhitzen des letzteren entsteht dann unter Abspaltung von Wasser eine Anhydrobase, das m-p-Diamidophenylbenzimidazol:



$$C_6H_3 . NH_2 . NH_2 . NH . CO . C_6H_4 . NH_2 - H_2O = H_2N . C_6H_3 \langle {}^{NH}_{N} \rangle C . C_6H_4 . NH_2$$

Ein der vorigen Base isomeres p-Diamidophenylbenzimidazol erhielt dieselbe Firma [4]) durch energisches Nitriren des p-Nitrobenzanilid, $C_6H_4 . NO_2 . NH . CO . C_6H_5$, Reduction der dadurch zunächst entstehenden Trinitroverbindung und Erhitzen des erhaltenen Triamins im Vacuum auf 250°. Die nähere Constitution der beiden Verbindungen wird folgendermafsen angenommen:



m-p-Verbindung: $H_2N (4) C_6H_3 \langle {}^{(1)\,NH}_{(2)\,N} \rangle C . (1) C_6H_4 . NH_2 (3)$

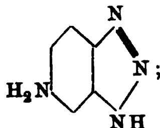
p-p-Verbindung: $H_2N (4) C_6H_3 \langle {}^{(1)\,NH}_{(2)\,N} \rangle C . (1) C_6H_4 . NH_2 (4)$

Beide geben sie nach Ueberführung in die Tetrazoverbindung substantive Azofarbstoffe, welche weniger säureempfindlich sind als die Congofarbstoffe; diejenigen der p-Verbindung sind lebhafter und von blauerem Ton, als die der m-p-Base.

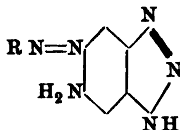
---

[1]) Jahrb. 1 (1891), 426. — [2]) Ibid. 2 (1892), 436 ff. — [3]) D. R.-P. 68 237 v. 13. Mai 1892. — [4]) D. R.-P. 70 862 v. 31. Juli 1892. — [5]) D. R.-P. 70 983 v. 20. Oct. 1892.

R. Nietzki und N. Prinz[1]) erhielten durch Reduction des von A. W. v. Hofmann dargestellten Nitroazimidobenzols das Amidoazimidobenzol:



Das Chlorhydrat desselben giebt mit Natriumnitrit einen Azokörper, $C_6H_4N_3 . N{=}N . C_6H_3N_3 . NH_2$, dessen Bildung in ähnlicher Weise erfolgt, wie die des Triamidoazobenzols (Phenylenbraun) aus m-Phenylendiamin. — Mit Diazosulfanilsäure giebt das Azimid einen der Amidoazobenzolsulfosäure ähnlichen Farbstoff $C_6H_4 . SO_3H . N{=}N . C_6H_3N_3 . NH_2$. Es wurde bewiesen, dafs die Diazogruppe in o-Stellung zum NH_2 tritt; wahrscheinlich im Sinne der Formel



Bezüglich der weiteren Ergebnisse sei auf das Original verwiesen.

Die Patentliteratur weist auch diesmal wieder eine grofse Menge neuer Azofarbstoffe auf, unter denen besonders die tief blauschwarzen Dis- und Trisazokörper, welche auf gechromter Wolle zur Anwendung kommen, wie überhaupt die beizenziehenden Azofarbstoffe zahlreich vertreten sind. Aus der bunten Reihe seien hier die Folgenden kurz erwähnt.

Bekanntlich lassen sich die Diamine der Benzolreihe im Allgemeinen nicht glatt diazotiren, weil bei der Einwirkung von salpetriger Säure besonders auf die o- und m-Diamine die zuerst gebildete Diazogruppe sogleich auf die noch unveränderte Amidgruppe einwirkt, wodurch in der o-Reihe die Azoimide, in der m-Reihe Farbstoffe vom Typus des Phenylenbrauns entstehen. Nur die p-Diamine können, wie wir besonders durch die Untersuchungen R. Nietzki's[2]) wissen, auf directem oder indirectem Wege in Diazo- bezw. Amido- oder Oxyazokörper übergeführt werden. Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. haben derartige Reactionen mehrfach zur Darstellung von Farbstoffen benutzt. Körper vom Typus (1,4) $C_6H_4 < {NH_2 \atop N{=}N . X}$ erhielten sie ausgehend von den entsprechenden Combinationen des p-Nitroanilins, $C_6H_4 . NO_2 . NH_2$, oder seiner Homologen, indem sie diese

[1]) Ber. 26 (1893), 2956. — [2]) Ber. 12 (1879), 2238; 17 (1884), 343, 1350; siehe auch P. Griefs u. H. Caro, ibid. 17 (1884), 607; G. Mixter, ibid. 16 (1883), 2927.

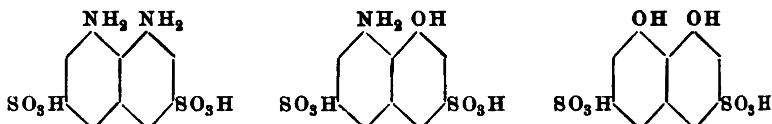
Combinationen in alkalischer Lösung mittelst Schwefelalkalien, Zinnoxydul, Traubenzucker u. dergl. reducirten [1]). Die mit den Sulfosäuren des (1,8) Dioxynaphtalins, $C_{10}H_6(OH)_2$, z. B. der Chromotropsäure (S. 431) und des (1,8) Amidonaphtols, $C_{10}H_6.NH_2.OH$, gebildeten Farbstoffe erreichen nach den Angaben der Patentschrift die Rosanilinviolette annähernd an Klarheit des Tons, färben gleichmäfsiger als die Rosanilinblau und übertreffen diese auch an Seif- und Waschechtheit. — Das (1, 4) Naphtylendiamin kann in analoger Weise zur Darstellung von Farbstoffen dienen, entweder indem man von dem Nitronaphtylamin, $C_{10}H_6.NO_2.NH_2$, ausgeht, oder, indem man das (1,4) Naphtylendiamin in sein Monoacetylderivat, $C_{10}H_6.NHC_2H_3O.NH_2$, überführt, dieses diazotirt, mit Phenolen oder Aminen kuppelt, und dann nachträglich die Acetylgruppe abspaltet [2]). Es werden so rothbraune bis reinblaue Wollfarbstoffe erhalten.

Durch Combination der Diazoverbindungen der Dialkyl-p-Amidobenzylamine, p-$C_6H_4<^{CH_2.NR_2}_{NH_2}$, mit Phenolen, Aminen und deren Derivaten erhielten L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. [3]) basische Farbstoffe, deren Salze in Wasser leicht löslich sind, ohne die Säureempfindlichkeit analoger Producte, wie das Methylorange, zu besitzen. Die mit Naphtol, Phenylendiamin, Dioxynaphtalin und Naphtylaminen hergestellten Farbstoffe sind gelb bis dunkelbraun, und eignen sich besonders für tannirte Baumwolle. Sie werden vielleicht vortheilhaft das theure Phosphin ersetzen können [4]).

Dieselbe Firma [5]) hat eine partielle Umwandlung von Amido- in Oxyazofarbstoffe bewirkt, indem sie die durch Combination von Diazoverbindungen mit der (1, 8)-Diamidonaphtalin-(3, 6)-Disulfosäure, $C_{10}H_4(\overset{3,6}{SO_3}H)_2(\overset{1,8}{NH_2})$, erhaltenen Farbstoffe mit verdünnten Mineralsäuren oder wässerigen Alkalien zum Kochen erhitzt. Eine der Amidogruppen wird dabei durch Hydroxyl ersetzt, und man gelangt zu den entsprechenden Farbstoffen der Amidooxynaphtalindisulfosäure, $C_{10}H_6(\overset{3,6}{SO_3}H)_2.\overset{1}{OH}.\overset{8}{NH_2}$ [6]). — Auch die zweite Amidgruppe läfst sich schliefslich gegen Hydroxyl austauschen, wodurch man zu den früher besprochenen Farbstoffen der Chromotropsäure, $C_{10}H_6(\overset{3,6}{SO_3}H)_2(\overset{1,8}{O}H)_2$ [7]) gelangt. Die nähere Con-

[1]) D. R.-P. 70885 v. 10. März 1892. — [2]) D. R.-P. 67426 v. 28. Juni 1891; 68022 v. 30. Juni 1891. — [3]) D. R.-P. 70678 v. 18. Nov. 1892. — [4]) P. Friedländer, Chem.-Ztg. 17, 1433. — [5]) D. R.-P. 70031 v. 27. Aug. 1891; 70345 v. 19. Aug. 1891. — [6]) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. 62368 v. 13. Nov. 1890. — [7]) Jahrb. 1 (1891), 430; Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. 69095 v. 14. Mai 1890; siehe auch oben S. 431. Eine ganze Reihe weiterer mittelst der Chromotropsäure zu erhaltender Farbstoffe sind in dem D. R.-P. 71198 v. 12. Juni 1890 aufgeführt.

stitution der in Betracht kommenden Naphtalinderivate findet ihren Ausdruck in den folgenden Formeln:



Alle drei enthalten die OH- bezw. NH_2-Gruppen in der (1, 8)- oder Peristellung; dies ertheilt den von ihnen abgeleiteten Azofarbstoffen die Fähigkeit der Beizenfärbung, welche ganz besonders in den eigenthümlichen Anwendungen der Chromotrope zu Tage tritt [1]).

Eine (1, 8)-Dioxynaphtalinsulfosäure, $C_{10}H_5.SO_3H(\overset{1,8}{OH})_2$, welche die beiden Hydroxyle in Peristellung enthält, läfst sich nach einem Patente der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. [2]) in Elberfeld erhalten durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S [3]), $C_{10}H_5(SO_3H)_2OH$, mit Aetznatron. Sie giebt mit Di- und Tetrazosalzen lichtechte Farbstoffe, welche gleichfalls die Beizen anfärben. — Desgleichen gelangt man, nach einem derselben Firma ertheilten Patente [4]), zu beizenziehenden Farbstoffen, wenn man das Peridioxynaphtalin, (1, 8) $C_{10}H_6(OH)_2$, selbst mit Diazoverbindungen combinirt, und die so entstehenden Farbstoffe sulfurirt. Als besonders wichtig werden die aus den Diazoverbindungen der m- und p-Amidobenzolsulfosäure gewonnenen Producte hervorgehoben, von denen ersteres auf ungebeizter Wolle gelblichfuchsinrothe, letzteres mehr bläulichfuchsinrothe Farbentöne erzeugt. Chromgebeizte Wolle wird von beiden Verbindungen violettschwarz gefärbt.

Das Pyrogallol, (1, 2, 3) $C_6H_3(OH)_3$, läfst sich, entgegen den Angaben von Stebbins, nach den in einem Patente der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel [5]) niedergelegten Erfahrungen nicht mit beliebigen Diazoverbindungen glatt vereinigen. In einigen Fällen verläuft jedoch die Combination nahezu quantitativ, z. B. bei der Einwirkung der m- und p-Diazobenzoësäure in mineralsaurer, eiskalter, wässeriger Lösung. Die Anwendung der so dargestellten Trioxybenzolazo-m- und -p-Carbonsäuren, welchen nach ihrer Bildung die Formel $C_6H_4.COOH.N=N.C_6H_2(OH)_3$ zugeschrieben werden mufs, entspricht vollständig derjenigen der Alizarinfarbstoffe; sie erzeugen auf Thonerde-, Eisen-, Zinn-, Cer- und Chrombeizen kräftige, braune Färbungen, welche grofse Beständigkeit gegen Walke, Seife und Licht

---

[1]) Siehe Jahrb. 1 (1891), l. c. — [2]) D. R.-P. 67 829 v. 18. Aug. 1889. — [3]) Schöllkopf, Aniline and Chemical Company in Buffalo, New York, D. R.-P. 40 571 v. 23. Dec. 1885. — [4]) D. R.-P. 70 659 v. 25. Mai 1892. — [5]) D. R.-P. 66 975 v. 29. Dec. 1891.

besitzen. Die Farbstoffe kommen als Paste in Form der freien Säure in den Handel. Ihre beizenfärbenden Eigenschaften verdanken sie den in Orthostellung befindlichen Hydroxylgruppen.

Das Triamidoazobenzol, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_6H_3(NH_2)_2$, läfst sich, wie die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin [1]) gefunden hat, durch Einwirkung von einem Molekül salpetriger Säure in eine Diazoverbindung überführen, welche mit den üblichen Componenten röthlichgraue, Wolle und Baumwolle direct färbende Combinationen liefert. Dieselben entsprechen wahrscheinlich dem Typus



$$X \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_6H_3(NH_2)_2.$$

Dieselbe Firma hatte schon vor längerer Zeit das von W. G. Mixter [2]) und R. Nietzki [3]) zuerst erhaltene symmetrische p-Diamidoazobenzol:



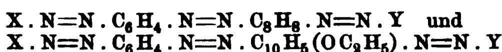
$$\overset{4}{H_2N} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{N}{=}\overset{1}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{4}{NH_2}$$

zur Darstellung von Trisazofarbstoffen des Typus



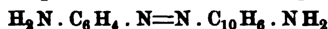
$$X \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot Y$$

benutzt [4]). Im verflossenen Jahre wurden hieran anschliefsend mehrere neue Patente ertheilt, in welchen einerseits die Componenten variirt sind [5]), andererseits das p-Diamidoazobenzol durch andere, zum Theil leichter zugängliche Verbindungen ersetzt ist [6]). Es wurden so Trisazofarbstoffe



$$X \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_8H_8 \cdot N{=}N \cdot Y \quad \text{und}$$
$$X \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_{10}H_5(OC_2H_5) \cdot N{=}N \cdot Y$$

erhalten. — Aus dem p-Amidobenzolazo-α-naphtylamin



$$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$$

entsteht durch Einwirkung von nur einem Molekül salpetriger Säure eine Diazoverbindung, welche zur Darstellung von Disazofarbstoffen verwendet wird. Dieselben färben Wolle und ungebeizte Baumwolle leicht und waschecht [7]). Sie entsprechen wahrscheinlich der Form

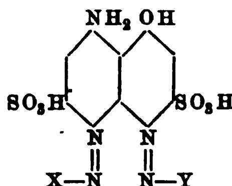


$$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_{10}H_6 \cdot N{=}N \cdot X.$$

Die oben erwähnte (1,8)-Amidooxynaphtalin-(3,6)-Disulfosäure, $C_{10}H_4(\overset{3,6}{SO_3H})_2 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{8}{NH_2}$, ist auch mehrfach zur Darstellung von höher condensirten Azofarbstoffen benutzt worden. So erhielten L. Cassella u. Co in Frankfurt a. M. [8]) eine ganze Reihe von Poly-

[1]) D. R.-P. 72395 v. 6. April 1892. — [2]) Amer. chem. Journ. 5 (1883), 2927. — [3]) Ber. 17 (1884), 343. — [4]) D. R.-P. 40740 v. 2. Dec. 1886. — [5]) D. R.-P. 72391 v. 17. Sept. 1891. — [6]) D. R.-P. 72392 v. 19. Jan. 1892; 72393 v. 7. Febr. 1892. — [7]) D. R.-P. 72394 v. 31. März 1892. — [8]) D. R.-P. 65651 v. 28. Febr. 1891; 66351 v. 7. Juni 1891; 70393 v. 29. Juli 1891; 71301 v. 15. Nov. 1891; 71487 v. 17. März 1891.

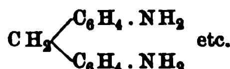
azofarbstoffen, indem sie nach einander verschiedene Diazoverbindungen abwechselnd in saurer und in alkalischer Lösung einwirken liefsen. Offenbar tritt der Diazorest in saurer Lösung nur in den amidirten, in alkalischer dagegen in den hydroxylirten Benzolkern, so dafs den fraglichen Farbstoffen die allgemeine Formel



zu ertheilen sein wird. Sie geben auf Wolle dunkelblaue bis dunkelgrüne Töne von bedeutender Echtheit und lassen sich mit Chrom fixiren. — K. Oehler in Offenbach a. M.[1]) hat durch Combination von Tetrazoditolyl mit einem Molekül derselben (1, 8)-Amidonaphtol-(3, 6)-Disulfosäure einerseits und einem Molekül salzsaurem α- oder β-Naphtylamin andererseits rothviolette Farbstoffe erhalten, welche Baumwolle direct färben.

Die Diamidosalicylsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{CO_2H} . \overset{2}{OH} \overset{3,5}{(NH_2)_2}$, bietet, nach einem Patente von L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.[2]) bei der Einwirkung von zwei Molekülen salpetriger Säure eine beständige Tetrazoverbindung, welche sich zur Herstellung von Disazofarbstoffen verwenden läfst. Man erhält mit Dioxynaphtalin- oder Amidonaphtolsulfosäuren dunkelblaue bis schwarze Farbstoffe, welche Wolle mit Hülfe von Chrombeize echt anfärben. — Dafs die beiden in m-Stellung befindlichen Amidgruppen sich glatt diazotiren lassen, ist wohl auf die Anwesenheit der OH-Gruppe zurückzuführen, welche wahrscheinlich die Bildung eines dem Phenylenbraun entsprechenden Azofarbstoffes verhindert.

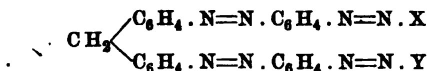
Die Leipziger Anilinfabrik Beyer u. Kegel in Fürstenberg a. O.[3]) verwendet die Diamidodiphenylmethanbasen



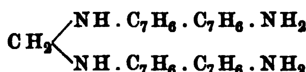
zur Darstellung complicirter Azofarbstoffe. Durch Einwirkung ihrer Tetrazoverbindungen auf aromatische Amine, z. B. Anilin, erhält man zunächst Tetrazoamidoverbindungen, welche auf die übliche Art in die isomeren Amidoazoverbindungen umgelagert werden. Die letzteren sollen dann in Form ihrer Tetrazoverbindungen zur Darstellung von Azofarbstoffen dienen. Diese entsprechen dem Schema

---

[1]) D. R.-P. 70 201 v. 7. Dec. 1890. — [2]) D. R.-P. 68 303 v. 11. Juni 1892. — [3]) D. R.-P. 67 649 v. 9. Nov. 1890.



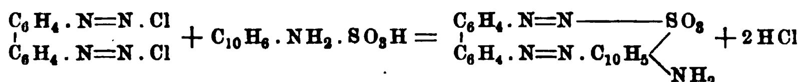
L. Durand, Huguenin u. Co. in Hünigen[1]) benutzen die Condensationsproducte aus Formaldehyd und Benzidin, Tolidin etc., z. B.:



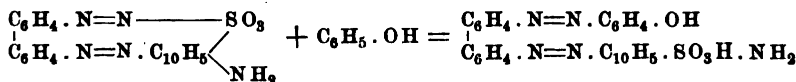
zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe. Ihre Tetrazoverbindungen vereinigen sich mit Aminen und Phenolen, bezw. deren Sulfosäuren entweder direct zu Disazokörpern, oder sie werden erst mit 1 Mol. einer solchen Componente zu Zwischenproducten vereinigt, und diese dann weiter mit anderen Componenten gekuppelt. 2 Mol. dieser Zwischenproducte geben mit 1 Mol. Dioxydiphenylmethan Polyazokörper, welche ungebeizte Baumwolle orange bis roth färben.

Nitrosirte Azofarbstoffe des Resorcins erhält die Firma Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[2]), indem sie die Diazoverbindungen von Amidocarbonsäuren mit Resorcin combinirt und die erhaltenen Producte mit salpetriger Säure behandelt. Dieselben geben auf Chrom- und Eisenbeizen gelbe bis olivenbraune, walkechte Färbungen.

Läfst man 1 Mol. einer Tetrazoverbindung statt auf 2 Mol. nur auf 1 Mol. der Sulfosäure eines aromatischen Amins oder Phenols einwirken, so entstehen bekanntlich eigenthümliche, als Zwischenproducte der Disazofarbstoffe bezeichnete Verbindungen[3]), z. B.:



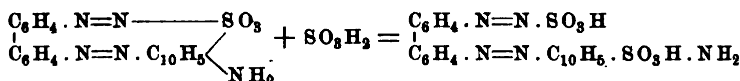
Diese kann man dann weiter entweder mit einem zweiten Molekül der ersten, oder mit einer anderen Componente vereinigen; im letzteren Falle entstehen die „gemischten Disazofarbstoffe“[4]), z. B.:



M. Lange[5]) hat nun neuerdings gefunden, dafs die erwähnten Zwischenproducte sich auch mit einem Molekül schwefliger Säure, bezw. eines Salzes derselben vereinigen:

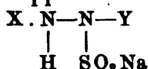
---

[1]) D. R.-P. 66737 v. 6. April 1892; 68920 v. 3. Mai 1892; 71377 v. 14. März 1893. — [2]) D. R.-P. 71442 v. 23. Oct. 1892. — [3]) M. Lange, Ber. 19 (1886), 1697; C. A. Martius, ibid. S. 1755. — [4]) l. c.; ferner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, D. R.-P. 39096 v. 29. Aug. 1885; 40954 v. 28. Jan. 1886 etc. — [5]) D. R.-P. 68953 v. 6. Sept. 1891.



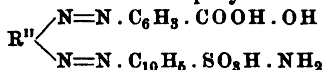
Die so entstehenden Diazosulfonsäuren sind nun Farbstoffe, welche auf Wolle dem Licht und der Seife widerstehen; auf Baumwolle dagegen kommen sie nicht in Betracht, da sie auf der Pflanzenfaser durch die Einwirkung des Lichtes zersetzt werden. Ein Ueberschufs an schwefliger Säure ist bei der Darstellung zu vermeiden, damit die Tetrazoverbindung nicht zu Hydrazin reducirt wird.

Diese Körper erinnern an die von A. Spiegel entdeckten Bisulfitverbindungen der Azofarbstoffe [1]), von denen das Azarin eine, wenn auch nicht hervorragende technische Bedeutung erlangt hat. Diese enthalten die Gruppe



und sind durch ihre leichte Zersetzbarkeit ausgezeichnet.

Eigenthümliche Farbstoffe erhielten L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. [2]), indem sie die gemischten Disazokörper aus einem p-Diamin, Salicylsäure und einer Naphtylaminsulfosäure



nochmals diazotirten und dann bei niederer Temperatur durch Alkalien oder schwache Säuren zersetzten. Es entweicht nur die Hälfte des Diazostickstoffs, und es entstehen braune Farbstoffe, in denen zwei Moleküle der ursprünglichen Substanz zu einem neuen (Azoxy-?) Farbstoff zusammengetreten sind. Die Producte färben chromgebeizte Wolle gleichmäfsig und echt. Man kann sie auch auf der Faser selbst entwickeln.

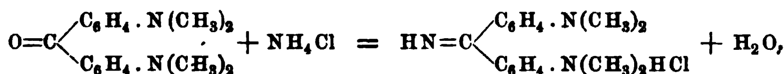
Ueber Azofarbstoffe, welche sich vom Primulin und ähnlichen Basen ableiten siehe unter Thiazolfarbstoffe.

Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

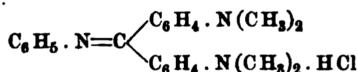
Das Auramin, ein wichtiger, vor 10 Jahren von H. Caro und A. Kern entdeckter basischer, gelber Farbstoff, welcher durch die Badische Anilin- und Sodafabrik in die Technik eingeführt wurde [3]), wird durch Erhitzen von Tetramethyldiamidobenzo-

[1]) Ber. 18 (1885), 1479; Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. 29067 v. 16. Dec. 1883; 30598 v. 1. Juni 1884. — [2]) D. R.-P. 71178 v. 3. Mai 1892. — [3]) D. R.-P. 29060 v. 11. März 1884; 38433 v. 3. Juni 1886. Näher untersucht wurde das Auramin von W. Fehrmann, Ber. 20 (1887), 2844 u. C. Graebe, ibid. S. 3260.

phenon — dem sogenannten Michler'schen Keton — mit Salmiak und Chlorzink erhalten. Seine Bildung und Constitution wurde bisher folgendermafsen ausgedrückt:

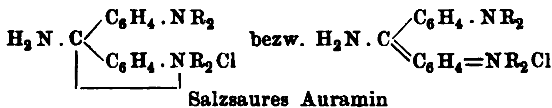


Ersetzt man bei dieser Reaction den Salmiak durch die Chlorhydrate aromatischer Amine, so gelangt man zu substituirten Auraminen, von denen man z. B. das Phenylauramin formulirte:

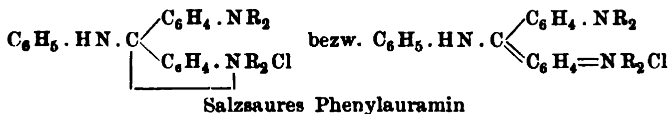


A. Stock[1]) hat nun den Nachweis geführt, dafs das Phenylauramin eine Imidgruppe enthält, indem es ihm gelang, Säure- und Alkaliradicale in dasselbe einzuführen. So erhielt er mittelst Essigsäureanhydrid ein Acetylphenylauramin. Ein Methylphenylauramin entsteht durch Condensation des Michler'schen Ketons mit Methylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid oder Chlorzink.

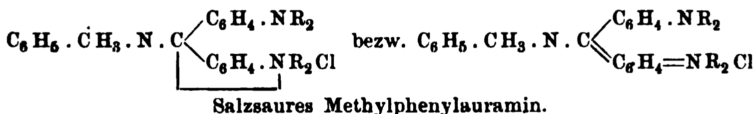
Die bisherige Formulirung der Auramine kann hiernach nicht mehr als richtig angenommen werden; vielmehr mufs ihnen eine den Rosanilinkörpern mehr anologe Structur zugeschrieben werden:



Salzsaures Auramin



Salzsaures Phenylauramin

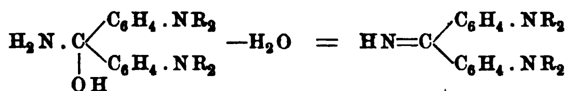


Salzsaures Methylphenylauramin.

Hiernach könnte man freilich erwarten, dafs die freie Auraminbase, entsprechend dem Rosanilin, ein Carbinol sei; dies ist aber mit den Analysen nicht in Uebereinstimmung, welche zu einer um die Elemente des Wassers ärmeren Formel geführt haben. Es mufs daher bei der Abscheidung der Base eine Wasserabspaltung angenommen werden:

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 47, 401.

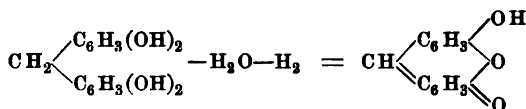


Die freie Base des nicht substituirten Auramins würde also die bisherige Formel behalten.

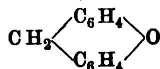
Aufser dem Methylphenylauramin, dessen Eigenschaften und Umsetzungen näher studirt wurden, hat der Verfasser noch ein Diphenylauramin und ein Pentamethylenauramin dargestellt. Für seine Auffassung von der Constitution der Auramine macht er mit Recht geltend, dafs sie eine weit bessere Erklärung des Farbstoffcharakters dieser Körper giebt, als die alte Constitutionsformel, nach der aus der ungefärbten Imidbase durch einfache Salzbildung ohne Structuränderung ein Farbstoff entstehen sollte. Man kann dem hinzufügen, dafs die vollkommene Analogie der chemischen Constitution zwischen dem, auch in den Salzen farblosen Tetramethyldiamidobenzophenon und dem Auramin, wie sie die alte Formulirung zum Ausdruck brachte, mit dem Farbstoffcharakter des letzteren im Widerspruche ist. Dieser Widerspruch verschwindet bei Annahme der von Stock vertretenen Auffassung von selbst.

Eine Anzahl der Auramingruppe angehöriger Farbstoffe hat neuerdings die Bad. Anilin- und Sodafabrik nach etwas modificirten Methoden dargestellt [1]).

R. Möhlau [2]) hat durch Erhitzen von Methylendiresorcin mit concentrirter Schwefelsäure eine von ihm als Formofluoresceïn bezeichnete Verbindung erhalten, deren Bildung und Constitution er, gestützt auf die Untersuchungen von R. Meyer [3]) und A. Bernthsen [4]) über das Fluoresceïn, folgendermafsen formulirt:



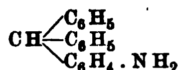
Die Verbindung, welche dem Fluoresceïn in ihren Eigenschaften ähnlich ist, enthält hiernach wie dieses den Xanthonring, und wäre als das einfachste Fluoresceïn zu betrachten. Beim Erhitzen mit Zinkstaub giebt es Xanthen [5]):



---

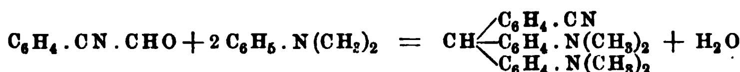
[1]) D. R.-P. 67 478 v. 10. Mai 1892; 68 004 v. 8. Juli 1892; 68 011 v. 23. Aug. 1892; 70 908 v. 19. Jan. 1893; 71 320 v. 14. März 1893. — [2]) Chem.-Ztg. 17 (1893), 1383. — [3]) Jahrb. 1 (1891), 453; 2 (1892), 461. — [4]) Ibid. S. 459. — [5]) Siehe unter Oxyketonfarbstoffe.

O. Fischer und R. Albert[1]) haben das p-Amidotriphenylmethan



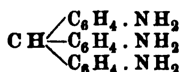
näher untersucht. Es läfst sich diazotiren und mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen combiniren.

Einen der Reihe des Malachitgrüns angehörigen Farbstoff erhielten die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[2]) durch Condensation von m-Cyanbenzaldehyd mit Dimethylanilin:

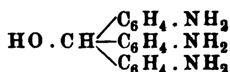


und Oxydation der entstandenen Leukobase. Das so erzeugte m-Cyantetramethyldiamidotriphenylcarbinol stellt in seinen Salzen einen werthvollen grünen Farbstoff dar, welcher die Faser mit demselben Tone färbt, wie die aus gechlorten Benzaldehyden gewonnenen anologen Producte. Der m-Cyanbenzaldehyd wird entweder durch Oxydation von m-Cyanbenzylchlorid, $C_6H_4.CN.CH_2Cl$, mit Kupfernitrat erhalten[3]); oder aus m-Amidobenzaldehyd, $C_6H_4.NH_2.CHO$, durch Diazotiren und Umsetzung mit Kupfercyanür nach der Sandmeyer'schen Reaction.

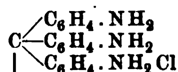
Die Constitution der Rosanilinfarbstoffe wird seit den abschliefsenden Arbeiten E. und O. Fischer's[4]) von den meisten Chemikern in der von den Genannten gegebenen und experimentell erwiesenen Formulirung zum Ausdruck gebracht:



Triamidotriphenylmethan, p-Leukanilin

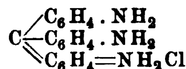


Triamidotriphenylcarbinol, p-Rosanilin



Salzsaures Triamidotriphenylcarbinol, p-Fuchsin

Die wohl zuerst von R. Nietzki[5]) vorgeschlagene und auch in diesen Berichten[6]) schon besprochene Fuchsinformel

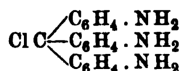


ist nur eine Abänderung der Formel von E. und O. Fischer im Sinne der neueren Auffassung des Chinons[7]).

---

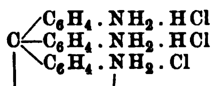
[1]) Ber. 26 (1893), 3079. — [2]) D. R.-P. 70537 v. 7. Dec. 1892. — [3]) S. Gabriel u. P. Reinglafs, Ber. 24 (1891), 2422. — [4]) Liebig's Ann. 194 (1878), 242 etc. — [5]) Chemie d. organ. Farbstoffe, Berlin 1889, S. 88. — [6]) Jahrb. 2 (1892), 429. — [7]) Ibid. S. 428.

A. Rosenstiehl hat dem gegenüber schon vor geraumer Zeit[1]) eine abweichende Meinung vertreten, nach welcher die Farbsalze der Rosanilinbasen als Salzsäureester der entsprechenden Carbinole zu betrachten wären, und dem p-Fuchsin die folgende Formel zukäme:



A. W. Hofmann[2]) hat gelegentlich diese Formulirung auf das krystallisirte Methylviolett übertragen, ohne sie aber näher zu begründen oder zu discutiren, und V. v. Richter[3]) vertrat dieselbe Auffassung in Folge seiner Untersuchungen über „chromogene Carbine".

Im Laufe des letzten Jahres ist die Frage von Neuem Gegenstand der Discussion gewesen. Zunächst suchte A. Rosenstiehl seine früher ausgesprochene Ansicht durch neue Gründe zu stützen[4]). Nach den Untersuchungen A. W. Hofmann's ist das Rosanilin eine dreisäurige Base, welche nach einander 1, 2 und 3 Aequivalente Säure binden kann. Im Sinne der E. und O. Fischer'schen Auffassung ist das Trichlorhydrat zu formuliren:



Rosenstiehl bemerkt nun, dafs das Salz in Wirklichkeit mehr als 3 HCl enthält, es ist jedoch wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften nicht scharf zu analysiren. Dagegen weist er darauf hin, dafs H. Brunner und R. Brandenburg[5]) durch Einwirkung von Brom auf Dimethylanilin das Bromhydrat einer Methylviolettbase erhalten haben, welchem sie nach der Analyse die Formel $C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 . 4HBr$ ertheilten. Diese Beobachtung kann aber für die in Frage stehende Erörterung nicht in Betracht kommen, da Brunner und Brandenburg selbst später[6]) gefunden haben, dafs das eine der vier Bromatome substituirend in die Base selbst eingetreten ist; die fragliche Verbindung ist demnach nicht ein Tetra-, sondern ein Tribromhydrat; überdies verläuft die Reaction, bei welcher Naphtalin als Nebenproduct auftritt, keineswegs glatt, und die Constitution der aus Dimethylanilin und Brom entstehenden Farbbase ist durchaus nicht experimentell festgestellt. — Dagegen hat Rosenstiehl weiter auf trockenem Wege aus p-Rosanilin und Hexamethylrosanilin Salze mit 4 Mol., und aus der Malachitgrünbase solche mit 3 Mol. Halogenwasserstoff erhalten,

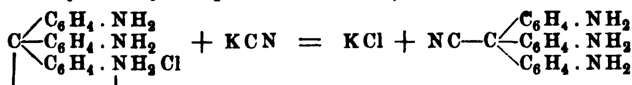
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 33, 342; Chem. Centralbl. 1880, S. 309. — [2]) Ber. 18 (1885), 770. — [3]) Ibid. 21 (1888), 2477. — [4]) Compt. rend. 116, 194. — [5]) Ber. 10 (1877), 1846. — [6]) Ibid. 11 (1878), 697.

worin er eine Stütze seiner Auffassung von der Constitution dieser Verbindungen erblickt. — E. Fischer und W. L. Jennings [1]) weisen dem gegenüber darauf hin, dafs das Fuchsin — in Folge der Bindung zwischen dem Methankohlenstoff und einem Stickstoffatom — den Charakter einer ungesättigten Verbindung besitzt, wie die Anlagerung von Wasserstoff oder Blausäure, unter Bildung von Leukanilin bezw. Hydrocyanrosanilin (s. u.), beweist. Solche Verbindungen können aber Halogenwasserstoff noch in anderer Weise als durch Vermittelung basischer Gruppen aufnehmen.

Die Ansichten Rosenstiehl's sind denn auch von verschiedenen Seiten, unter Herbeischaffung neuen experimentellen Materials, lebhaft bekämpft worden. A. Miolati [2]) untersuchte die elektrische Leitfähigkeit des salzsauren p-Rosanilins. Da dasselbe nach E. und O. Fischer ein Salz, nach Rosenstiehl aber ein Haloidester ist, so mufste es im ersten Falle in wässeriger Lösung elektrolytisch dissociirt sein, also den Strom leiten; im anderen Falle nicht. Der Versuch hat unzweideutig für die Salznatur entschieden: das p-Rosanilin ist eine starke Base. — Weiter wurde bei dieser Gelegenheit festgestellt, dafs nur das einsäurige Salz des Rosanilins in wässeriger Lösung beständig ist, während schon das zweisäurige fast vollkommen hydrolytisch gespalten wird [3]).

E. Fischer und W. L. Jennings [4]) haben ferner darauf hingewiesen, dafs das durch Anlagerung von Blausäure an p-Fuchsin gebildete Hydrocyan-p-Rosanilin [5]):



bei Annahme der Rosenstiehl'schen Fuchsinformel ein genaues Analogon des p-Fuchsins wäre. Hiermit stehe aber seine Farblosigkeit gegenüber dem hervorragenden Farbstoffcharakter des p-Fuchsins, sowie seine sonstigen Eigenschaften im Widerspruch. Dieser Einwurf ermangelte nur dadurch an Nachdruck, dafs es früher nicht gelungen war, die Constitution des Hydrocyan-p-Rosanilins sicher festzustellen. Dies wurde nun jetzt ermöglicht, indem die drei Amidgruppen durch die Sandmeyer-Gattermann'sche Abänderung der Griefs'schen Reaction eliminirt, und dadurch aus der Hydrocyanverbindung Triphenylacetonitril



gewonnen wurde. — Auch die Ueberführung des p-Rosanilins in Triphenylcarbinol, $HO.C\equiv(C_6H_5)_3$, welche früher vergeblich

[1]) Ber. 26 (1893), 2221. — [2]) Ibid. S. 1788. — [3]) Ueber spectrophotometrische Untersuchung der Rosanilinsalze berichtete A. Weigle, Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 227 u. Lothar Meyer, ibid. S. 426. — [4]) l. c. — [5]) Liebig's Ann. 194 (1878), 274.

versucht worden war, konnte auf die gleiche Weise bewerkstelligt werden.

Die Fuchsindebatte dürfte hiernach wohl geschlossen sein, und solche Argumente, wie sie schliefslich von Prud'homme und Rabaut[1]) zu Gunsten der Esterformel geltend gemacht wurden, können an ihrem Ergebnisse nichts mehr ändern.

Der technische Fuchsinprocefs ist bekanntlich insofern sehr mangelhaft, als er durchaus nicht glatt verläuft und nur ungenügende Ausbeuten (30 bis 33 Proc.) liefert. Nach Angaben von L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. kann derselbe durch Zusatz von Methylschwefelsäure zur Fuchsinschmelze sehr verbessert werden; arbeitet man in geschlossenen Gefäfsen, so läfst sich statt dessen auch Methylalkohol anwenden. Der Erfolg dieser Zusätze beruht offenbar darauf, dafs der Methankohlenstoff in Form einfacher Verbindungen unmittelbar in Reaction tritt[2]).

Während die alkylirten Di- und Triamidotriphenylmethane ohne Schwierigkeit zu den entsprechenden Carbinolen, den Farbstoffen, oxydirt werden können, gelingt diese Ueberführung bei den nicht alkylirten Leukobasen nach den gebräuchlichen Methoden nicht in befriedigender Weise. Diese Schwierigkeit wird nach den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[3]) überwunden, wenn man die Leukokörper in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, wie Methyl- oder Aethylalkohol, Aceton, Methyläthylketon unter Zufügung einer, zum Ausfällen des Farbstoffes dienenden Salzlösung, mit passenden Oxydationsmitteln, wie Mangansuperoxyd und einer organischen Säure behandelt.

Durch Condensation von alkylirten Diamidobenzhydrolen mit alkylirten Metanilsäurederivaten erhielten die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[4]) Leukosulfosäuren, welche bei der Oxydation violette Farbstoffsulfosäuren liefern:



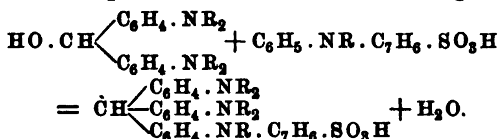
$$HO.CH\begin{cases}C_6H_4.NR_2\\C_6H_4.NR_2\end{cases} + C_6H_4.SO_3H.NR_2 = CH\begin{cases}C_6H_4.NR_2\\C_6H_4.NR_2\\C_6H_3.SO_3H.NR_2\end{cases} + H_2O$$

Dieselben zeichnen sich durch besondere Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien aus, was auf die Anwesenheit der in Metastellung zum Amidorest befindlichen Sulfogruppe zurückgeführt wird. Sie färben Wolle in saurem Bade blau. — Die Metanilsäure hat bisher wohl nur zur Darstellung von Azofarbstoffen (Metanilgelb) Verwendung gefunden.

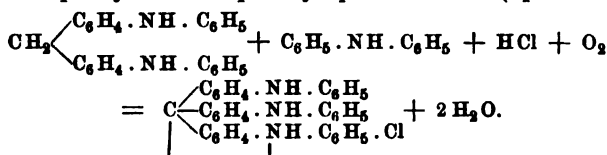
Dieselbe Firma erhielt ein Patent auf die Darstellung von

[1]) Compt. rend. 117, 40. — [2]) D. R.-P. 67128 v. 9. Juni 1891; 68464 v. 11. Aug. 1891. — [3]) D. R.-P. 70905 v. 20. Dec. 1892; 72032 v. 2. März 1893; s. auch D. R.-P. 66712 v. 14. Oct. 1891; Jahrb. 2 (1892), 451. — [4]) D. R.-P. 68291 v. 14. Oct. 1891; 68865 v. 18. Mai 1892.

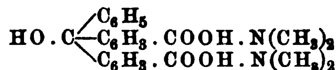
violetten Säurefarbstoffen[1]). Nach demselben liefern die Sulfosäuren des Alkylbenzylanilins und des Dibenzylanilins, welche die Sulfogruppe im Benzylrest enthalten, bei der Condensation mit Tetraalkyldiamidobenzhydrol und nachheriger Oxydation violette Wollfarbstoffe, welche durch ihre Ergiebigkeit und ihr Egalisirungsvermögen vor dem bekannten Säureviolett ausgezeichnet sind. Die Bildung der Leukokörper veranschaulicht z. B. die folgende Gleichung:



Werden in dem Patent Nr. 61146, über welches vor zwei Jahren berichtet wurde[2]), an Stelle des Anilins secundäre Amine mit Formaldehyd und einem Oxydationsmittel in Gegenwart von Säuren erhitzt, so bilden sich Farbstoffe der Triphenylmethanreihe[3]). Als Ausgangsmaterial dient das zunächst entstehende Reactionsproduct aus Formaldehyd und Diphenylamin[4]), welches durch Oxydation mit Diphenylamin Triphenyl-p-Rosanilin (Spritblau) liefert:



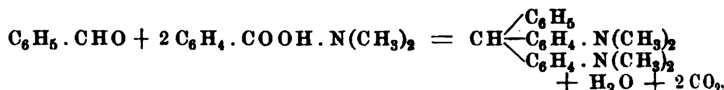
Ueber Farbstoffe, welche aus Carboxylderivaten des Dimethylanilins entstehen, berichtete Ch. Lauth[5]). Von den drei isomeren Dimethylamidobenzoësäuren, $C_6H_4 . COOH . N(CH_3)_2$, wird die o-Verbindung durch Kupferchlorid oder Chloranil — im Sinne der Methylviolettbildung — zu einer rothvioletten Tetramethylrosanilintricarbonsäure oxydirt; durch Condensation mit Tetramethyldiamidobenzhydrol entsteht eine Leukobase, welche durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in violettblaue Hexamethylrosanilincarbonsäure übergeht; mit Benzaldehyd ein blauer Farbstoff:



Aus der p-Säure erhält man dagegen auf analoge Weise nur carboxylfreie Farbstoffe, und zwar dieselben, welche aus dem Di-

[1]) D. R.-P. 69654 v. 14. Oct. 1891. — [2]) Jahrb. 1 (1891), 445. — [3]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. 67013 v. 18. März 1890. — [4]) D. R.-P. 58072 v. 18. März 1890; Jahrb. 1 (1891), 446. — [5]) Compt. rend. 117, 581.

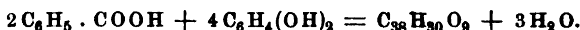
methylanilin entstehen. Die in der p-Stellung zu der basischen Gruppe befindliche Carboxylgruppe wird also bei diesem Condensationsprocesse als Kohlensäure abgespalten, z. B.:



$$C_6H_5.CHO + 2\,C_6H_4.COOH.N(CH_3)_2 = CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} + H_2O + 2\,CO_2,$$

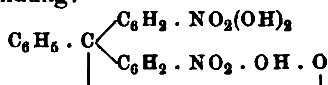
indem sie durch den gleichfalls in die p-Stellung tretenden Methankohlenstoff verdrängt wird. Diese Beobachtungen erinnern an die bei den Azofarbstoffen gemachten Erfahrungen [1]. — Bei der Metasäure fehlt die Fähigkeit, Farbstoffe zu liefern, fast völlig [2].

Aus der Gruppe der Oxytriphenylmethankörper liegen nur wenige Arbeiten vor. G. Cohn [3] erhielt durch Zusammenschmelzen von Benzoësäure und Resorcin unter Zusatz von Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid das Resorcinbenzeïn, identisch mit der von O. Döbener [4] aus Benzotrichlorid und Resorcin dargestellten Verbindung:



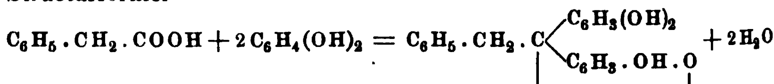
$$2\,C_6H_5.COOH + 4\,C_6H_4(OH)_2 = C_{38}H_{30}O_9 + 3\,H_2O.$$

Die Constitution dieses durch die gelbgrüne Fluorescenz seiner alkalischen Lösungen ausgezeichneten Körpers ist noch nicht bekannt. Es wurden verschiedene Brom- und Nitroderivate dargestellt; das Dinitroresorcinbenzeïn hat eine viel einfachere Structur als die Mutterverbindung:



In Alkali ist es mit brauner Farbe löslich, welche durch überschüssige heifse Kalilauge in Roth übergeht. Es färbt Seide und Wolle rothgelb.

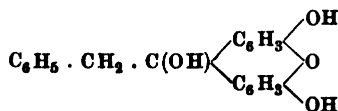
Aus Phenylessigsäure und Resorcin wurde ein Resorcinphenylaceteïn erhalten, dem die einfache Bildungsgleichung und Structurformel



zukommt. Auch dieser Körper, von welchem verschiedene Derivate beschrieben werden, löst sich in verdünnten Alkalien mit intensiv grüner Fluorescenz. Hiernach möchte man geneigt sein, ihm eine mehr fluoresceïnähnliche Formel zu ertheilen, etwa:

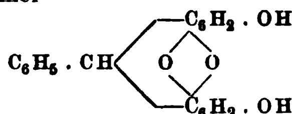
---

[1] v. Kostanecki u. Zibell, Jahrb. 1 (1891), 431. — [2] Ibid. S. 449. — [3] Ber. 26 (1893), 2064. — [4] Liebig's Ann. 217 (1883), 234.



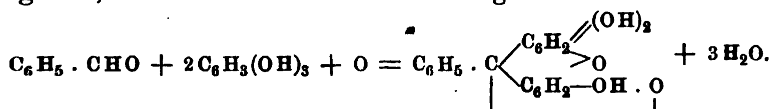
Aus Resorcin und Zimmtsäure wurde ein Resorcincinnamyleïn, $C_{21}H_{18}O_5$, erhalten, welches in alkalisch-alkoholischer Lösung tief violettrothe Farbe, in concentrirter Schwefelsäure grüne Fluorescenz zeigt. Es färbt Seide braunviolett.

Aus Benzaldehyd und Pyrogallol stellte K. Hofmann[1]) mehrere neue Farbstoffe der Triphenylmethanreihe dar. A. Baeyer[2]) hat seiner Zeit diese beiden Körper zu der farblosen Verbindung $C_{26}H_{22}O_7$ condensirt; nach A. Michael und J. P. Ryder[3]) entsteht bei dieser Reaction ein Körper $C_{26}H_{20}O_6$. Beide gehören nicht der Triphenylmethanreihe an. — K. Hofmann gelangte nun unter abgeänderten Versuchsbedingungen zu einer Verbindung $C_{19}H_{12}O_4$, welche sich in Alkohol und verdünnter Natronlauge mit rothbrauner, in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe löst. Auf ungebeizter Wolle färbt sie dem Galloflavinchromlack ähnliche Töne (gelb); Seide helloliv bis dunkelbraun. Zu Beizen zeigt sie keine Affinität, was darauf hinweist, dafs sie keine Hydroxylgruppen in o-Stellung mehr enthält. Gegen Oxydations- und Reductionsmittel zeigt der Körper eine auffallende Beständigkeit; durch Essigsäureanhydrid wird er in ein Diacetat, $C_{19}H_{10}O_4(C_2H_3O)_2$ übergeführt. Seine Structur drückt der Verfasser vorläufig durch die Formel



aus.

Durch Erhitzen von Benzaldehyd und Pyrogallol mit rauchender Salzsäure unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs entsteht ein Farbstoff, $C_{19}H_{12}O_6$, welcher seinem Verhalten nach der Auringruppe zugehört, vielleicht im Sinne der Gleichung:



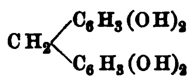
Die Einwirkung von Benzaldehyd auf Pyrogallol liefert demnach je nach den Versuchsbedingungen wesentlich verschiedene Producte.

---

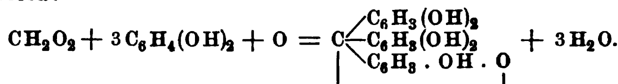
1) Ber. 26 (1893), 1139. — 2) Ibid. 5 (1872), 25, 280. — 3) Ibid. 19 (1886), 1388.

Zur Darstellung des Aurins, welches nach den bisherigen Angaben aus Tetrachlorkohlenstoff und Phenol nur in Spuren erhalten werden kann, läfst K. Heumann[1]) die genannten Körper in geschlossenem Gefäfs unter Druck bis ca. 150° und unter Mitwirkung von Condensationsmitteln, wie Chlorzink oder Aluminiumchlorid, auf einander einwirken. Es sollen so etwa 94 Proc. der theoretischen Menge an reinem Aurin erhalten werden.

N. Caro[2]) hat seine Untersuchungen in der Auringruppe, über welche im vorigen Jahre berichtet wurde[3]), noch weiter fortgesetzt. Durch Condensation von Formaldehyd und Brenzcatechin erhielt er ein Methylendibrenzcatechin,



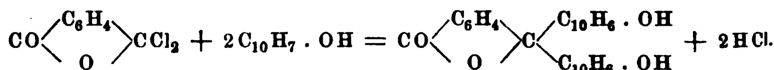
welches aber weiter in ein wohl charakterisirtes Aurinderivat nicht übergeführt werden konnte. Dagegen gelang die Darstellung eines solchen nach der von Nencki und Schmid[4]) angegebenen Methode durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Ameisensäure und Zinkchlorid:



Dieses Trioxyaurin färbt mit Thonerde oder Eisenoxyd gebeizte Stoffe rothholzartig und kräftig an, was auf Rechnung der in o-Stellung befindlichen Hydroxylgruppen zu setzen ist. Das isomere Resaurin von Nencki und Schmid aus Ameisensäure und Resorcin, dessen Hydroxyle sich in Metastellung zu einander befinden, färbt Beizen durchaus nicht an.

Auf dem Gebiete der Phtaleïne wurde im verflossenen Jahre lebhaft gearbeitet.

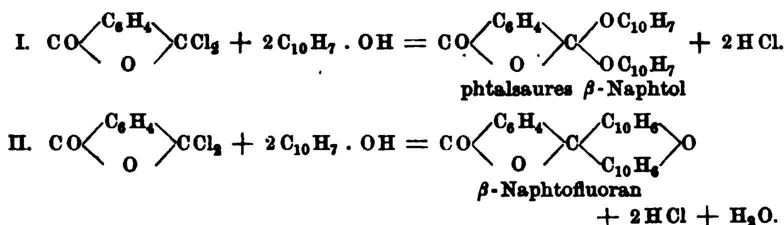
Die Reactionsverhältnisse zwischen der Phtalsäure und den Phenolen zeigen unter verschiedenen Umständen zuweilen charakteristische Unterschiede. So giebt, wie schon J. Grabowski[5]) gefunden hat, Phtalsäureanhydrid mit α-Naphtol kein Phtaleïn, sondern eine neutrale Verbindung $C_{28}H_{16}O_3$, welche man passend als α-Naphtofluoran bezeichnen kann. Das α-Naphtolphtaleïn erhielt er aber durch Umsetzung von Phtalsäurechlorid mit α-Naphtol:



---

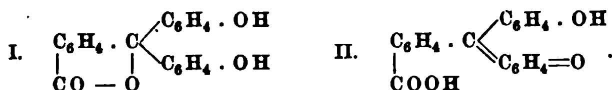
[1]) D. R.-P. 68976 v. 3. April 1892. — [2]) Ber. 26 (1893), 254. — [3]) Jahrb. 2 (1892), 453. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 23, 547. — [5]) Ber. 4 (1871), 661.

β-Naphtol, in welchem die p-Stellung gegenüber dem Hydroxyl besetzt ist, kann deshalb kein Phtaleïn bilden. Es reagirt aber doch mit Phtalylchlorid, und zwar nach den Beobachtungen von Richard Meyer[1]) gleichzeitig in zwei Richtungen:



Bei der ersten Reaction greift das Chlorid in die Hydroxylgruppe des β-Naphtols ein; bei der zweiten in den Naphtalinkern. Die erste überwiegt. — Das β-Naphtofluoran wird auch durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid und β-Naphtol erhalten. Es ist dem Fluoran[2]) ähnlich und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rothgelber Fluorescenz. — p-Kresol, $C_6H_4.\overset{1}{C}H_3.\overset{4}{O}H$, und ψ-Cumenol, $C_6H_2(\overset{1,2,4}{CH_3})_3.\overset{5}{O}H$, in welchen gleichfalls die p-Stellung zum Hydroxyl besetzt ist, geben mit Phtalylchlorid nur die Ester, reagiren also nur im Sinne der Gleichung I.

Ueber die Constitution der Phtaleïne hat A. Bernthsen im vorigen Jahre[3]) Ansichten entwickelt, nach denen das farblose Phenolphtaleïn im freien Zustande durch die bisher übliche Formel I auszudrücken ist, während er den gefärbten Salzen desselben eine chinoide Structur II zuschreibt:



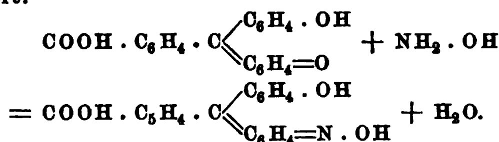
Für das Fluoresceïn und die Rhodamine macht er eine analoge Auffassung geltend, was freilich erst möglich war, nachdem diese Körper, entgegen den früheren Ansichten, als o-p-Condensationsproducte erkannt worden waren[4]). m-Chinone sind bisher nicht bekannt und schwerlich existenzfähig.

P. Friedländer[5]) hat nun, zum Theil in Gemeinschaft mit A. Stange, interessante Beobachtungen gemacht, welche geeignet erscheinen, die chinoide Auffassung der Phtaleïnsalze zu stützen. Er fand nämlich, dafs das Phenolphtaleïn in alkalischer Lösung

---

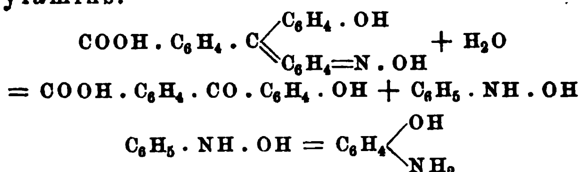
[1]) Ber. 26 (1893), 204. — [2]) Jahrb. 1 (1891), 453; 2 (1892), 461. — [3]) Ibid. 2 (1892), 459. — [4]) R. Meyer, ibid. 1 (1891), 453; 2 (1892), 461. — [5]) Ber. 26 (1893), 172, 2258.

wie ein Chinon oder Keton mit Hydroxylamin reagirt und ein Oxim liefert:



$$COOH \,.\, C_6H_4 \,.\, C\begin{cases} C_6H_4 \,.\, OH \\ C_6H_4{=}O \end{cases} + NH_2 \,.\, OH$$
$$= COOH \,.\, C_6H_4 \,.\, C\begin{cases} C_6H_4 \,.\, OH \\ C_6H_4{=}N \,.\, OH \end{cases} + H_2O.$$

Das so entstehende Phenolphtaleïnoxim[1]) bildet hellgelbe Kryställchen, welche sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen und durch Essigsäure wieder ausgefällt werden. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es gespalten unter Bildung von p-Oxy-o-benzoylbenzoësäure und p-Amidophenol; letztere Verbindung entsteht jedenfalls durch Umlagerung eines zuerst gebildeten, aber, wie es scheint, nicht existenzfähigen Phenylhydroxylamins:



$$COOH \,.\, C_6H_4 \,.\, C\begin{cases} C_6H_4 \,.\, OH \\ C_6H_4{=}N \,.\, OH \end{cases} + H_2O$$
$$= COOH \,.\, C_6H_4 \,.\, CO \,.\, C_6H_4 \,.\, OH + C_6H_5 \,.\, NH \,.\, OH$$
$$C_6H_5 \,.\, NH \,.\, OH = C_6H_4\begin{cases} OH \\ NH_2 \end{cases}$$

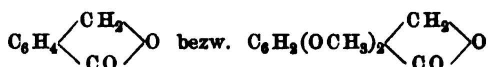
In der Natronschmelze zerfällt das Oxim in Benzoësäure, $C_6H_5 \,.\, COOH$, p-Oxybenzoësäure, $C_6H_4 \,.\, OH \,.\, COOH$, und p-Amidophenol, $C_6H_4 \,.\, OH \,.\, NH_2$, was nach dem Obigen leicht verständlich ist.

Bei der Prüfung anderer Phtaleïne auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin zeigte sich, dafs die Oximbildung im Allgemeinen da mit grofser Leichtigkeit erfolgt, wo sich der Uebergang des Phtaleïns in ein „chinoides“ Salz beim Lösen in Alkalien durch einen charakteristischen Farbenumschlag zu erkennen giebt. Zugleich zeigte sich, dafs die Leichtigkeit des Ueberganges der einen Form in die andere durch den Eintritt substituirender Gruppen in den Phenolrest ganz wesentlich modificirt wird. So reagiren die intensiv blau- bis braunvioletten alkalischen Lösungen des an sich farblosen Tetrabromphenolphtaleïns, des o-Kresol-, Hydrochinon-, Brenzcatechin-, Orcinphtaleïns sehr leicht mit Hydroxylamin, die hellgelbe Lösung des Di- und Tetranitrophenolphtaleïns aber nicht. Die rothgelbe Farbe des freien Fluoresceïns ist nicht so sehr von der seiner Salze verschieden, dafs man hiernach a priori bei letzteren eine andere Constitution annehmen sollte. In der That wirkt auch Hydroxylamin auf die

[1]) Dehnst giebt an, diesen Körper schon vor mehreren Jahren erhalten zu haben (Chem.-Ztg. 1893, S. 655).

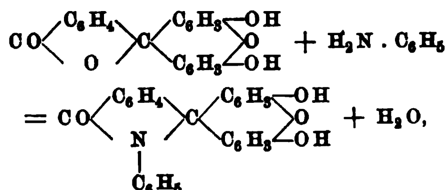
rothgelbe alkalische Fluoresceïnlösung nicht ein. Es ist aber bekannt, dafs sich Fluoresceïn in sehr concentrirter heifser Lauge mit intensiv violetter Farbe löst, welche der des Phenolphtaleïns entspricht. Auf diese Lösung reagirt Hydroxylamin sehr leicht; es war aber nicht möglich, ein Oxim zu isoliren. Hiernach scheint es, als ob dem Fluoresceïn im freien Zustande und in seinen beständigen Salzen die bisher übliche Formel zukommt, dafs aber die Salze auch in einer labilen Chinoidform auftreten können.

Auch H. E. Armstrong[1]) trat für die chinonartige Constitution der Phtaleïnsalze ein, welche sich seinen im vorigen Jahre[2]) entwickelten Ansichten anschliefsen würde. E. Hjelt[3]) dagegen bestreitet sie, und zwar auf Grund von Versuchen, welche er über die Geschwindigkeit anstellte, mit welcher Phtalid und Meconin:



durch verdünntes Alkali hydrolysirt werden. Die Bernthsen'sche Anschauung setzt voraus, dafs der Phtalidring (Lactonring) durch Alkali leicht gesprengt wird. Die Geschwindigkeitsmessungen führten aber zu dem entgegengesetzten Resultate.

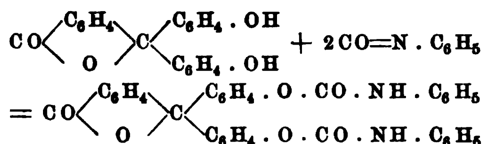
O. Fischer und E. Hepp[4]) wiederum vertreten die Ansicht, dafs wahrscheinlich alle gefärbten Körper der Fluoresceïngruppe, also auch das freie Fluoresceïn selbst die chinoide Structur besitzen, und nur die farblosen (wie Fluoran, Fluoresceïnchlorid) in der bisherigen Weise zu formuliren seien. Sie schliefsen dies aus der Farblosigkeit eines von ihnen durch Einwirkung von Fluoresceïn auf Anilin und salzsaures Anilin erhaltenen Fluoresceïnanilides[5]):



ein Schlufs, über dessen Berechtigung sich wohl noch streiten läfst. — In der That ist wieder von anderer Seite ein Argument für die entgegengesetzte Auffassung vorgebracht worden: A. Haller und A. Guyot[6]) haben durch Einwirkung von Phenylcyanat auf Phenolphtaleïn ein Diphenylbicarbamat erhalten:

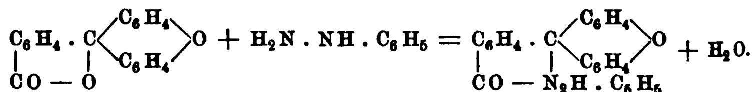
---

1) Chem. Centralbl. 1893, 1, 766. — 2) Jahrb. 2 (1892), 429. — 3) Chem.-Ztg. 18 (1894), 3. — 4) Ber. 26 (1893), 2236. — 5) R. Albert (ibid. S. 3077) erhielt auch aus Phenol- und Orcinphtaleïn farblose Anilide. — 6) Compt. rend. 116, 479.

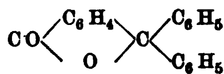


und eine ganz entsprechende Verbindung auch aus dem Fluorescein. Sie ziehen daraus den Schlufs, dafs die nicht in Alkali gelösten Phtaleïne — also auch das freie Fluoresceïn — zwei Phenolhydroxyle enthalten.

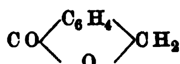
Die Muttersubstanz des Fluoresceïns, das Fluoran, wurde von R. Meyer und E. Saul[1]) auf sein Verhalten gegen Phenylhydrazin geprüft, wobei sich ergab, dafs beide Körper beim Siedepunkte des Hydrazins unter Wasserabspaltung zu einem Hydrazon zusammentreten:



Das dem Fluoran nahestehende Diphenylphtalid:



verhält sich analog; das Phtalid,



dagegen giebt mit Phenylhydrazin, wie W. Wislicenus[2]) gefunden hat und die Verfasser bestätigen, mit Phenylhydrazin ein Additionsproduct. Es geht also aus diesen Erfahrungen hervor, dafs die Lactone nicht immer in gleichem Sinne mit Phenylhydrazin reagiren.

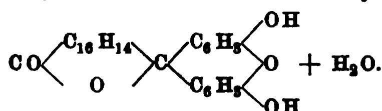
Die enorme Fluorescenz der alkalischen Fluoresceïnlösungen wurde schon einmal zur Lösung einer geologischen Frage benutzt: im Jahre 1877 wurde durch dieselbe der Nachweis eines unterirdischen Zusammenhanges zwischen der Donau und dem Rheingebiete geführt[3]). Kürzlich hat J. Piccard durch dasselbe Mittel den Zusammenhang des Joux-Sees im Jura mit der Orbe nachgewiesen[4]). Die Verdünnung der Farbstofflösung schätzt Piccard auf 0,000 0000 6, so dafs eine Gefahr für die Fische ausgeschlossen war. Methylviolett kann zu derartigen Versuchen in kalkhaltigem

---

[1]) Ber. 26 (1893), 1271. — [2]) Ibid. 20 (1887), 401. — [3]) Die Industrie der Theerfarbstoffe von Richard Meyer, S. 21 (Virchow-Holtzendorff, Sammlung wissenschaftlicher Vorträge, Heft 368). — [4]) 76. Jahresversammlung der schweiz. naturforschenden Gesellschaft in Lausanne, Chem.-Ztg. 17, 1338.

Terrain nicht benutzt werden, da es darin zersetzt wird. Dies ist auch die Ursache des Mifslingens früherer diesbezüglicher Versuche.

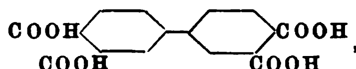
Im Anschlusse an das Fluoresceïn seien hier einige verwandte Körper kurz erwähnt. C. Liebermann und H. Sachse[1]) erhielten durch Erhitzen von β-Truxillsäure oder deren Anhydrid mit Resorcin ein β-Truxillfluoresceïnhydrat



Es besitzt die charakteristischen Eigenschaften eines Fluoresceïns.

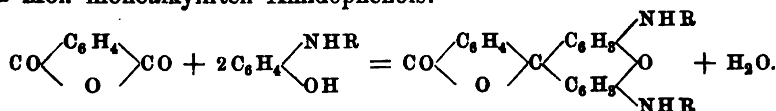
Ueber das vor zwei Jahren besprochene Citraconfluoresceïn[2]) hat J. T. Hewitt[3]) weitere Einzelheiten mitgetheilt. — Ein Fluoresceïn der Camphersäure erhielt N. Collie[4]) durch Condensation des Anhydrides mit Resorcin in Gegenwart von Chlorzink oder Schwefelsäure. Es löst sich in Alkali mit rosenrother Farbe und moosgrüner Fluorescenz.

Die Diphtalsäure,



welche R. Löwenherz aus o-Tolidin dargestellt hat, liefert beim Schmelzen mit Resorcin ein „Difluoresceïn“. Es gleicht dem gewöhnlichen Fluoresceïn und giebt mit Brom ein „Dieosin“, welches in seinen Farbeigenschaften von dem Eosin nur wenig verschieden ist[5]).

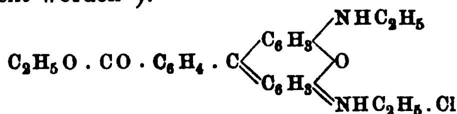
Aus der Gruppe der Rhodamine ist nur wenig zu berichten. Wie mit tertiären Alkylamidophenolen läfst sich Phtalsäureanhydrid auch mit monoalkylirten Derivaten von Amidophenolen condensiren, und es entstehen so gleichfalls Rhodaminfarbstoffe. Nach einem früheren Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik[6]) erhält man solche durch Condensation von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. monoalkylirten Amidophenols:



In einem neuen Patente[7]) wird dieses Verfahren auf die Anwendung von Monoalkylderivaten des o-Amido-p-Kresols, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}HR . \overset{4}{O}H$, ausgedehnt, und dadurch ganz ähnliche

[1]) Ber. 26 (1893), 835. — [2]) Jahrb. 1 (1891), 456. — [3]) Journ. chem. Soc. 1893, 1, 677. — [4]) Ibid. S. 961. — [5]) Ber. 26 (1893), 2486. — [6]) D. R.-P. 48731 v. 1. Febr. 1889. — [7]) D. R.-P. 69074 v. 23. Juli 1892.

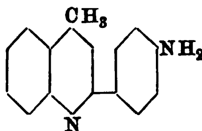
Farbstoffe erhalten. — Werden diese Körper ätherificirt, so geben sie, ebenso wie die tetratalkylirten Rhodamine Anisoline[1]); ein solches ist kürzlich unter dem Namen Rhodamin 6 G. in den Handel gebracht worden[2]):



Das Rhodamin 6 G. steht in der Färbung dem Phloxin und Rose Bengale (Fluoresceïnderivate gechlorter Phtalsäuren) nahe, übertrifft sie aber nach Mittheilung von P. Friedländer[3]) an Lichtechtheit und durch eine bemerkenswerthe Affinität zur ungebeizten Baumwolle.

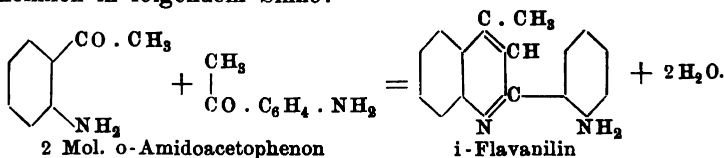
Chinolin- und Akridinfarbstoffe.

Durch Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink auf 250 bis 270° entsteht das von Ch. Rudolph entdeckte, von ihm und O. Fischer näher untersuchte Flavanilin[4]), ein gelber basischer Farbstoff, der an sich oder als Sulfosäure benutzt wurde, jetzt aber nicht mehr im Handel ist. Seine Constitution ist die eines salzsauren α-Amidophenyl-γ-Lepidins:



Es enthält die NH_2-Gruppe in p-Stellung zu dem Kohlenstoffatom, durch welches der Anilinrest mit dem Chinolinmolekül verbunden ist.

Einen isomeren Farbstoff, das i-Flavanilin, erhielten A. Bischler und E. Burkart[5]) durch Erhitzen von o-Amidoactophenon mit Ameisensäure. Die Reaction verläuft wahrscheinlich in folgendem Sinne:



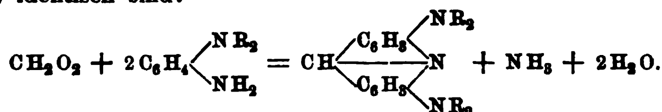
---

[1]) Jahrb. 2 (1892), 459; s. auch D. R.-P. 71490 v. 11. März 1892. — [2]) Siehe A. Lehne's Färberztg. 1892 bis 1893, 202; P. Friedländer, Ber. 26 (1893), 2259. — [3]) Chem.-Ztg. 17, 1433. — [4]) Ber. 15 (1882), 1500. — [5]) Ibid. 26 (1893), 1349.

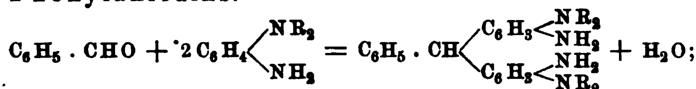
Der Farbstoff wird zunächst nicht als solcher erhalten, sondern in Form einer Formylverbindung, welche aber durch Verseifen leicht gespalten werden kann. Das i-Flavanilin unterscheidet sich von seinem Isomeren nur durch die Stellung der Amidgruppe: es ist ein o-Amidoderivat, letzteres aber eine p-Verbindung.

Ueber Farbstoffe der Akridinreihe, welche von A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim i. H. eingeführt worden sind, wurde bereits vor zwei Jahren berichtet [1]). Es sind basische, gelbrothe Farbstoffe von lebhaftem Feuer und ausgesprochener Fluorescenz. Das Verfahren ist nun durch eine Reihe von Zusätzen ergänzt und erweitert worden [2]). Aus den Patenten der genannten Firma sei hier das Folgende angeführt.

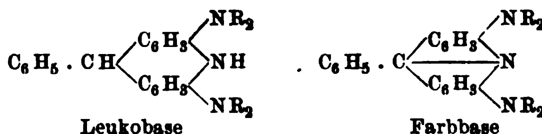
Erhitzt man theilweise alkylirte aromatische m-Diamine mit Ameisensäure, bezw. einem Gemisch von Glycerin und Oxalsäure bei Gegenwart eines Condensationsmittels, so entstehen direct Farbstoffe, welche mit denen des früheren Patentes Nr. 59179 (l. c) identisch sind:



Wendet man in dem Verfahren des Hauptpatentes statt Formaldehyd Benzaldehyd an, so erhält man entsprechende Derivate des Phenylakridins:



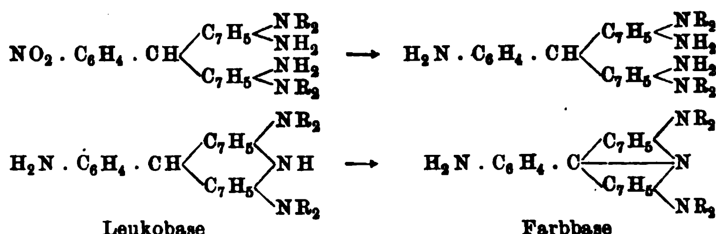
hieraus durch Abspaltung von Ammoniak zunächst den Leukokörper, und dann durch Oxydation den Farbstoff:



Man kann auch zunächst p-Nitrobenzaldehyd mit einem alkylirten m-Diamin condensiren; durch Reduction der so erhaltenen Verbindung gelangt man zu einem vierfach alkylirten Pentaamidokörper, welcher dann gleichfalls durch Ammoniakabspaltung und nachfolgende Oxydation in einen entsprechenden Farbstoff übergeht:

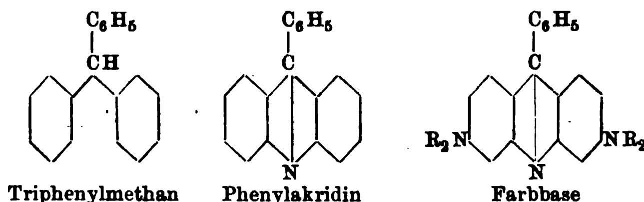
---

[1]) Jahrb. 1 (1891), 465. — [2]) D. R.-P. 67126 v. 21. Mai 1890; 67609 v. 7. Febr. 1890; 68908 v. 7. Febr. 1890; 70065 v. 8. März 1891; 70935 v. 8. Mai 1892; 71362 v. 8. Mai 1892.



Wie in dem obigen Beispiele lassen sich diese Reactionen durch Einführung homologer Verbindungen noch weiter variiren.

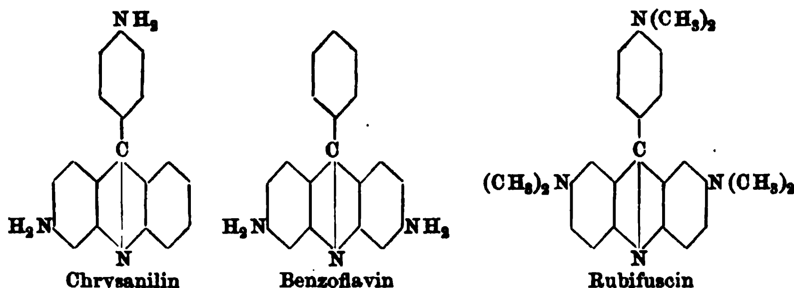
Es braucht übrigens wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, dafs die zuletzt angeführten Abkömmlinge des Phenylakridins, ebenso wie ihre Muttersubstanz, zugleich Triphenylmethanderivate sind:



Triphenylmethan Phenylakridin Farbbase

Verbindungen, welche, wie es scheint, eine ähnliche Constitution besitzen, wurden von R. Möhlau und E. Fritzsche[1]) durch Erhitzen von Nitrosodimethylanilin und Dimethylanilin mit concentrirter Salzsäure erhalten. Die so entstehende, als Rubifuscin bezeichnete Farbbase[2]), $C_{25}H_{28}N_4$, scheidet sich in gelben Flocken, oder auch als ein gelbes, krystallinisches Pulver ab; sie giebt ein hellrothes, mikrokrystallinisches Chlorhydrat, $C_{25}H_{28}N_4 . 2HCl$, mit 1 oder 5 Mol. Krystallwasser. Durch energische Reduction liefert sie p-Phenylendiamin, (1,4) $C_6H_4(NH_2)_2$ und Dimethyl-p-toluidin, (1,4) $C_6H_4 . CH_3 . N(CH_3)_2$; durch Erhitzen mit Salzsäure gleichfalls p-Phenylendiamin neben anderen, nicht scharf charakterisirten Verbindungen. — Nach Ansicht der Verfasser kommt dem Rubifuscin die Formel eines sechsfach methylirten Triamidophenylakridins zu, wonach es ebenso, wie die oben besprochenen Farbstoffe, mit dem Chrysanilin und den Benzoflavinen in Parallele treten würde:

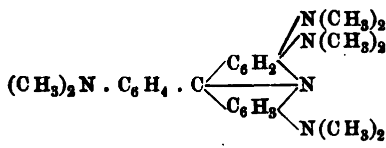
[1]) Ber. **26** (1893), 1034. — [2]) Siehe auch Ber. **16** (1883), 2729; **19** (1886), 2010; ferner D. R.-P. 25828 v. 18. Juni 1883.



Chrysanilin Benzoflavin Rubifuscin

Bei der Bildung des Rubifuscins müfste hiernach der Methankohlenstoff einer Methylgruppe des Dimethylanilins entnommen und demnach ein entsprechender Theil dieses Körpers bei der Reaction zerstört werden. Hiermit in Uebereinstimmung ist freilich die sehr unbefriedigende Ausbeute an Rubifuscin; dieselbe konnte durch Zusatz von Formaldehyd zu der Reactionsmasse indessen nicht erhöht werden. Auch bemerken die Verfasser selbst, dafs die mangelnde Fluorescenz der Lösungen gegen die angenommene Constitution der Base geltend gemacht werden kann. Sie suchen diese Thatsache durch die Metastellung der basischen Gruppen gegenüber dem Methankohlenstoff zu erklären.

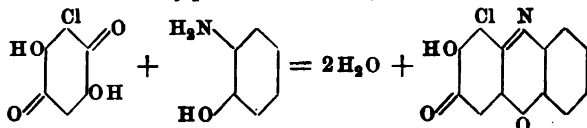
Neben dem Rubifuscin tritt noch eine zweite Base, $C_{27}H_{33}N_5$, auf, welche als Octomethyltetraamidophenylacridin formulirt wird:



Chinonimidfarbstoffe.

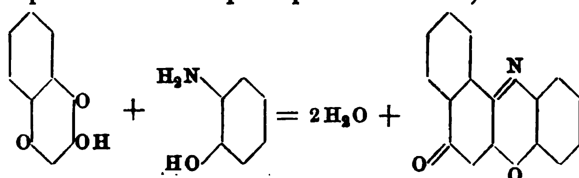
Die ersten Gruppen dieser umfangreichen Classe von Farbstoffen haben im abgelaufenen Jahre nur spärliche Bearbeitung gefunden.

F. Kehrmann und J. Messinger[1]) erhielten durch Condensation von o-Amidophenol und Monochlor-p-dioxychinon ein Chloroxyphenoxazon[2]):

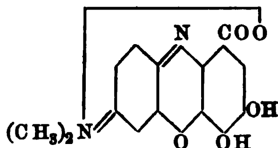


[1]) Ber. 26 (1893), 2375. — [2]) Bezügl. der Nomenclatur siehe Jahrb. 2 (1892), 467.

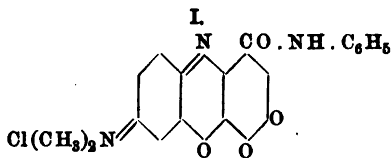
Es scheidet sich in gelbbraunen Nadeln ab, welche in Wasser unlöslich sind, dagegen mit Alkalien oder Carbonaten mit rothgelber Farbe lösliche Salze bilden. Mit Säuren scheint sich der Körper dagegen nicht zu vereinigen. Mit Essigsäureanhydrid giebt er ein Acetat. — Ganz analog entsteht aus Oxynaphtochinon und o-Amidophenol das Naphtophenoxazon[1]):

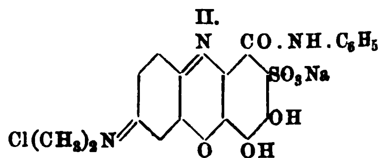


Durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin, $C_6H_4 . NO . N(CH_3)_2 . HCl$, auf Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3 . COOH$, bezw. Tannin entsteht das 1881 von H. Köchlin entdeckte Gallocyanin:



Ersetzt man in diesem Verfahren die Gallussäure durch Gallaminsäure, $C_6H_2(OH)_3 . CO . NH_2$, so entsteht das sogenannte Gallaminblau[2]). Durch Einwirkung des Condensationsproductes aus Tannin und Anilin[3]) auf salzsaures Nitrosodimethylanilin erhält man zunächst einen olivgrünen, in Wasser und Alkali unlöslichen Farbstoff, welcher durch Behandeln mit Natriumbisulfit und Alkohol in eine wasserlösliche Verbindung übergeführt wird[4]); die letztere wird als Gallusblau oder Tanninindigo bezeichnet. P. Cazeneuve[5]) hat diese Körper untersucht. Die aus der Vereinigung von Tannin und Anilin hervorgehende Verbindung ist das Gallanilid, $C_6H_2(OH)_3CO . NH . C_6H_5$; der mittelst salzsaurem Nitrosodimethylanilin daraus zu erhaltende spritlösliche Farbstoff ferner ist als ein Anilid eines oxydirten Gallocyanins aufzufassen (I):

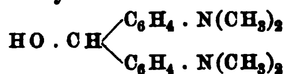




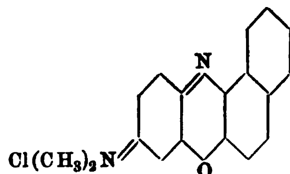
[1]) Chem.-Ztg. 17, 1933. — [2]) J. R. Geigy u. Co. in Basel, D. R.-P. 48 996 v. 19. Febr. 1889. — [3]) H. Schiff, Ber. 15 (1882), 2592. — [4]) Gesellsch. f. chem. Ind. in Basel, D. R.-P. 50 998 v. 23. Juli 1889. — [5]) Compt. rend. 116, 698, 884.

Durch die Einwirkung des Bisulfits werden nach Angabe des Verfassers die beiden Chinonsauerstoffatome zu zwei Hydroxylgruppen reducirt, während zugleich eine SO_3Na-Gruppe in denselben Benzolring eintritt (II).

Complicirtere Farbstoffe dieser Gruppe erhielten die Farbwerke, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[1]) durch Condensation von Oxazimen mit alkylirten Amidobenzhydrolen. Die so entstehenden Verbindungen besitzen zugleich den Charakter eines Farbstoffes und eines Leukokörpers und lassen sich daher zu neuen Farbstoffen oxydiren, welche intensiver färben, als die zunächst gebildeten Condensationsproducte. So erhält man aus Tetramethyldiamidobenzhydrol



und Neublau

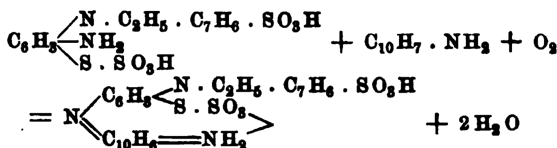


einen Farbstoff, dessen salzsaures Salz in Wasser leicht löslich ist und tannirte Baumwolle in licht- und waschechten blauen Tönen anfärbt. Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in saurer Lösung entsteht ein Product, welches tannirte Baumwolle gleichfalls blau färbt, aber eine bedeutend gröfsere Farbkraft besitzt. — Ueber die Constitution dieser Körper lassen sich nur Vermuthungen äufsern. Vielleicht greift der Hydrolrest in den Benzolkern des Nitrosodimethylanilins ein, und tritt zur basischen Gruppe desselben in die o-Stellung; in diesem Falle würden die fraglichen Farbstoffe gleichzeitig Oxazime und Triphenylmethanderivate sein.

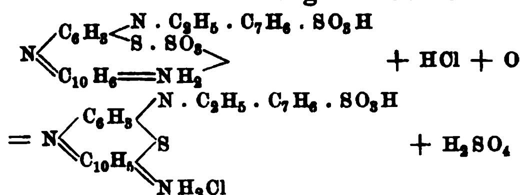
Aus der Gruppe des Methylenblaus ist nur ein Patent von L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M., betreffend die Darstellung „naphtalinhaltiger Thioninfarbstoffe"[2]), zu nennen. Aus den Substitutionsproducten des p-Naphtylendiamins, $C_{10}H_6(NH_2)_2$, lassen sich dem Methylenblau analoge Farbstoffe nicht gewinnen. Ihre Darstellung gelingt aber, indem man die bisher unbekannte Sulfobenzyläthyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure mit Naphtylamin, Naphtol- und deren Carbonsäuren zusammenoxydirt[3]). Die Reaction ist im Sinne früherer Analogien, vorläufig z. B. folgendermafsen zu formuliren:

---

[1]) D. R.-P. 68381 v. 29. April 1892. — [2]) D. R.-P. 68141 v. 8. Oct. 1890. — [3]) Siehe Jahrb. 2 (1892), 471.



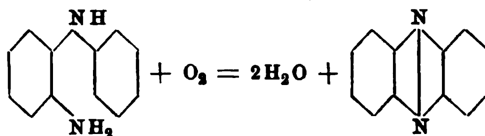
Die so zunächst entstehenden Indaminsulfonsäuren gehen dann weiter durch Erhitzen mit Chlorzinklauge in die Thioninfarbstoffe über:



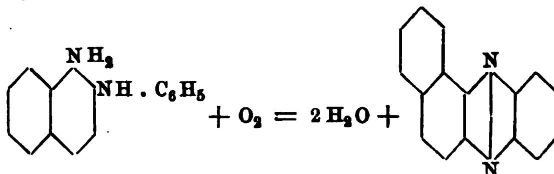
Die resultirenden Farbstoffe lassen sich leicht in neue Sulfosäuren überführen, welchen erhebliche praktische Vorzüge nachgerühmt werden. Sie erzeugen auf Wolle röthlichblaue bis blaue Töne. Besonders hervorgehoben wird der mittelst α-Oxynaphtoësäure, $C_{10}H_6.OH.COOH$, erhaltene Farbstoff, welcher chromgebeizte Wolle blau färbt; auch der mit α-Naphtol erzielte Körper bildet auffallender Weise einen Chromlack.

Zahlreicher und umfangreicher waren die Arbeiten auf dem Gebiete der Azinkörper. Zunächst ist hier eine Reihe interessanter Synthesen der dieser Gruppe zu Grunde liegenden Muttersubstanzen zu erwähnen.

O. Fischer und O. Heiler[1]) haben im Verlaufe einer Untersuchungsreihe über Oxydationsproducte der o-Diamine eine neue Synthese des Phenazins aufgefunden: es entsteht, wenn man o-Amidodiphenylamin mit Bleioxyd destillirt:



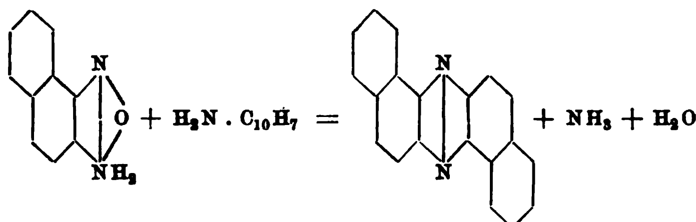
In ganz analoger Weise entsteht durch Oxydation von Phenyl-1,2-Naphtylendiamin mit Bleioxyd das α-β-Naphtophenazin[2]):



---

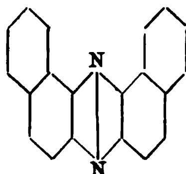
[1]) Ber. 26 (1893), 378. — [2]) O. Fischer, ibid. S. 187.

Verschiedene Naphtazine[1]) hat ferner O. Fischer in Gemeinschaft mit A. Junk[2]) synthetisch dargestellt. Schon früher[3]) wurde durch Condensation von α-Nitroso-β-naphtylamin mit α-Naphtylamin eine Reaction verwirklicht, welche die Verfasser folgendermafsen formuliren:



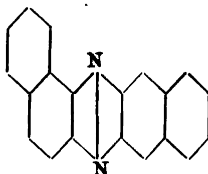
asymm. α-β-Naphtazin, Schmelzp. 275°.

Mit β-Naphtylamin läfst sich das α-Nitroso-β-naphtylamin in analoger Weise condensiren; das Ergebnifs ist das



symm. α-β-Naphtazin, Schmelzp. 242°.

Der Körper entsteht aber bei dieser Reaction nur in sehr geringer Menge; das Hauptproduct ist ein neues Naphtazin, welchem kaum eine andere Formel zugeschrieben werden kann als die folgende:



α-β, β-β-Naphtazin, Schmelzp. 295°.

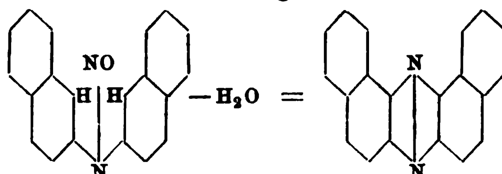
Die Bildung eines solchen Körpers wäre aber sehr auffallend, da nach den bisherigen Erfahrungen in β-Naphtalinderivaten leicht die benachbarte α-Stellung, nicht aber die zweite β-Stellung substituirt wird (siehe folgende Seite).

Bei Gelegenheit dieser Untersuchungen wurde noch eine neue Bildungsweise des symm. αβ-Naphtazins vom Schmelzp. 242°

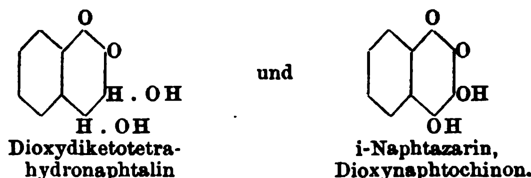
---

[1]) S. Jahrb. 2 (1892), 474 ff. — [2]) Ber. 26 (1893), 183. — [3]) O. Fischer u. E. Hepp, Liebig's Ann. 255, 147.

aufgefunden: Das Nitrosamin des $\beta\beta$-Dinaphtylamins spaltet beim Erwärmen mit Eisessig Wasser ab:

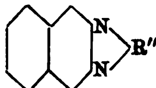


Wie im vorigen Jahre [1]) berichtet wurde, hat Th. Zincke durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf β-Naphtochinon ein i-Naphtazarin, $C_{10}H_4O_2(OH)_2$, erhalten. Die nähere Untersuchung der Reaction führte zur Isolirung eines Zwischenproductes, $C_{10}H_6O_2(OH)_2$ [2]), welches dann weiter durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen in den Farbstoff übergeht. Die beiden Körper wurden formulirt:

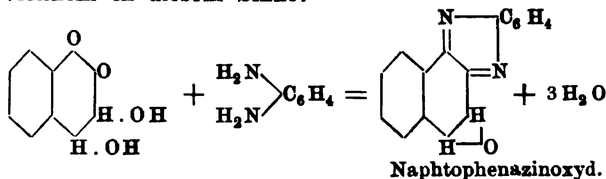


Dioxydiketotetra-hydronaphtalin und i-Naphtazarin, Dioxynaphtochinon.

Mit o-Diaminen reagirt der Hydrokörper unter Bildung von Eurhodolen, deren eigenthümliche Verhältnisse zu der Vermuthung führten, es habe hier die Bildung von β-β-Derivaten



stattgefunden, wie sie bisher in analogen Fällen noch nicht beobachtet wurde (s. o. S. 477). Diese Voraussetzung ist aber durch die weiteren Versuche nicht bestätigt worden. Die Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Dioxydiketotetrahydronaphtalin erfolgt vielmehr in diesem Sinne:

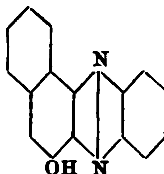


Naphtophenazinoxyd.

Dieser interessante, in Alkali unlösliche Körper wird durch Mineralsäuren in das isomere

---

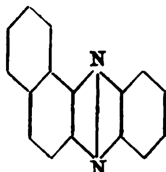
[1]) Jahrb. 2 (1892), 420, 493. — [2]) Ber. 25 (1892), 1168.



β-Oxynaphtophenazin
oder *β*-Naphteurhodol

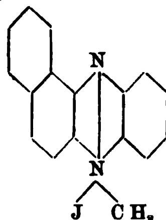
verwandelt, welches mit Alkalien, aber auch mit Säuren Salze bildet, und eine Acetylverbindung, sowie einen Methyläther giebt.

Das Naphtophenazinoxyd vereinigt sich mit Aminen zu Aniliden; durch Destillation mit Zinkstaub liefert es das



αβ-Naphtophenazin (s. o. S. 476),
Schmelzp. 140⁰.

Von Interesse für die Reactionsverhältnisse der Azine ist ferner ihre, von O. Fischer und E. Franck[1]) ermittelte Additionsfähigkeit gegenüber den Halogenalkylen. So erhielten sie durch Einwirkung von Jodmethyl auf *αβ*-Naphtophenazin das Jodid einer Azoniumbase:

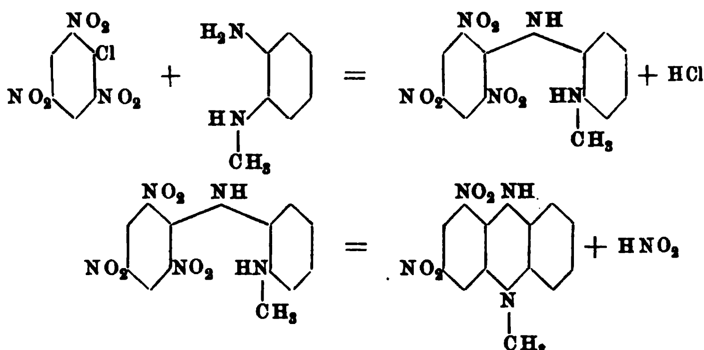


Methylnaphtophenazoniumjodid.

Durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf monoalkylirte o-Diamine haben F. Kehrmann und J. Messinger[2]) Condensationsproducte erhalten, welche weiter, unter Abspaltung einer Nitrogruppe, in Hydrophenazinderivate übergehen; z. B.:

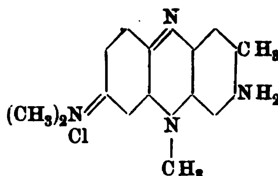
---

[1]) Ber. 26 (1893), 179. — [2]) Ibid. S. 2372.



N-Methyldinitrohydrophenazin.

Im Anschlufs an die vorstehend besprochenen Arbeiten sei hier gleich ein Patent der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[1]) erwähnt, nach welchem durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin, $C_6H_4.NO.N(CH_3)_2$, auf m-Amidodimethyl-p-toluidin, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}(CH_3)_2$, zunächst ein grünes Indamin entsteht, welches beim Erwärmen unter Abspaltung einer Methylgruppe in einen fuchsinrothen, basischen Azinfarbstoff

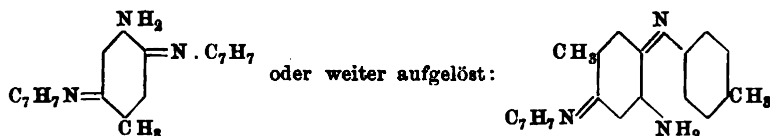


übergeht; aus Nitrosodiäthylanilin erhält man einen etwas blaueren Farbstoff. Die Producte sollen hauptsächlich zum Färben und Bedrucken tannirter Baumwolle dienen.

Ferner eine Untersuchung von A. G. Green[2]) über die Constitution einer rothen, krystallinischen Base, welche von Barsilowsky im Jahre 1873 durch Oxydation von p-Toluidin mit Kaliumpermanganat oder Kaliumferricyanid erhalten worden ist. Ueber die Natur dieses Körpers sind von verschiedenen Chemikern, welche ihn untersucht haben, sehr abweichende Ansichten ausgesprochen worden. Die Analysen führten übereinstimmend zu der empirischen Formel C_7H_7N; aber schon über die Molekulargröfse gingen die Meinungen aus einander. Green hat es durch eine eingehende Untersuchung der Spaltungs- und Umsetzungsproducte

[1]) D. R.-P. 69188 v. 15. Aug. 1891. — [2]) Ber. 26 (1893), 2772.

wahrscheinlich gemacht, dafs dem Körper die Molekularformel $C_{21}H_{21}N_3$ und die Constitution

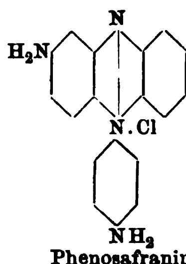


zukommt. Sollte man aber bei Annahme dieser Formel nicht erwarten, dafs die Oxydation sich noch auf zwei weitere Wasserstoffatome erstrecken und zur Bildung eines Tolyleurhodins



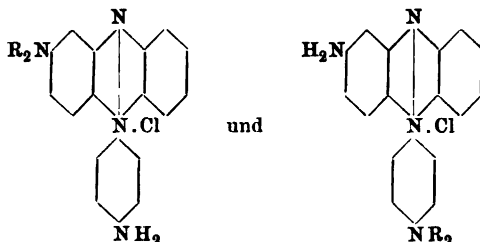
führen müfste?

Einige besonders bemerkenswerthe Ergebnisse sind auf dem Gebiete der Safranine und Mauveïne zu verzeichnen. Die Constitution der ersteren wird jetzt bekanntlich nach dem Vorgange von O. N. Witt in einem Sinne aufgefafst, welcher in der folgenden Formel für das einfachste Safranin seinen Ausdruck findet:



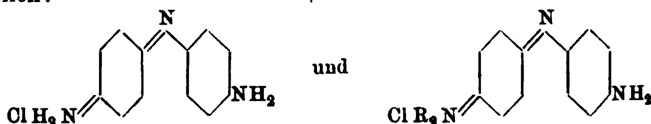
Phenosafranin.

Diese Formel entspricht einem unsymmetrischen Bau des Safraninmoleküls; sie gründet sich auf die, hauptsächlich von R. Nietzki gemachte Angabe von der Existenz zweier isomerer dialkylirter Safranine:



Das eine von beiden wurde durch Oxydation von 1 Mol. Dialkyl-p-phenylendiamin, $C_6H_4.NH_2.NR_2$, mit 2 Mol. Anilin, $C_6H_5.NH_2$, erhalten; das andere in entsprechender Weise aus 1 Mol. Dialkyl-p-phenylendiamin, $C_6H_4.NH_2.NR_2$, 1 Mol. p-Phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)_2$, und 1 Mol. Anilin, $C_6H_5.NH_2$. Die Existenz dieser Isomeren als Producte der genannten Reactionen erschien mit der Annahme einer symmetrischen Vertheilung der beiden Amidogruppen im Molekül der Safranine nicht vereinbar.

G. Körner und K. Schraube haben nun in der chemischen Gesellschaft zu Heidelberg[1]) die Mittheilung gemacht, dafs die auf die Bildung der isomeren Dialkylsafranine bezüglichen Angaben irrig seien. Sie führen dieselben darauf zurück, dafs bei der Oxydation von 1 Mol. Dialkyl-p-phenylendiamin, 1 Mol. p-Phenylendiamin und 1 Mol. Anilin als Uebergangsglieder zwei Indamine entstehen:



wodurch dann die Bildung von zwei Safraninen, eines alkylirten und eines nicht alkylirten, bedingt werde. Die beiden alkylirten Safranine, welche bei den beiden Reactionen entstehen, zeigten aber keinerlei Unterschied; auch durch die krystallographische Untersuchung erwiesen sie sich als vollkommen identisch.

Der Beweis für die unsymmetrische Constitution der Safranine ist damit hinfällig geworden.

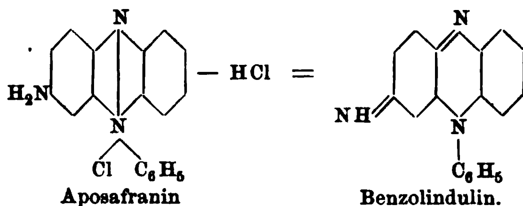
Auf einem ganz andern Wege sind inzwischen O. Fischer und E. Hepp[2]) zu entsprechenden Resultaten gelangt. Gestützt auf eine gleich zu erwähnende Untersuchung über die Mauveïne wurden sie zu der Vermuthung geführt, dafs den Safraninen, im Gegensatze zu der bisherigen Auffassung, eine symmetrische Constitution eigen sei. Sie suchten die Richtigkeit dieser Ansicht in folgender Weise zu prüfen.

Das Phenosafranin geht durch Elimination einer Amidogruppe in den Körper $C_{18}H_{14}N_3Cl$ über[3]). O. Fischer und E. Hepp bezeichnen ihn als Aposafranin. Dieser Körper giebt nun durch Erwärmen mit Anilin das salzsaure Salz des einfachsten Indulins, $C_{18}H_{18}N_3$. Dasselbe wurde noch besonders durch Ueberführung in das genau bekannte Phenylindulin charakterisirt.

Die Bildung eines Indulins aus dem Aposafranin ist gleichfalls mit der bisherigen Safraninformel nicht vereinbar; sie läfst sich dagegen folgendermafsen auf plausible Art erklären:

---

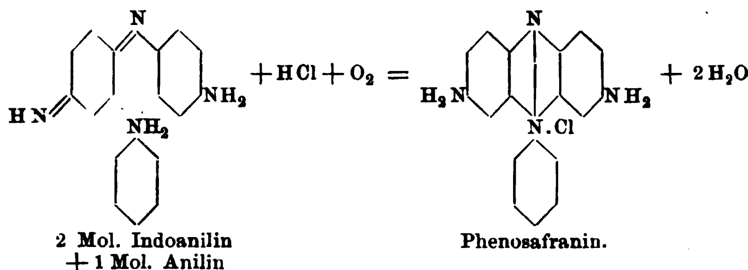
[1]) Chem.-Ztg. 17, 305. — [2]) Ber. 26 (1893), 1655. — [3]) R. Nietzki u. R. Otto, Ber. 21 (1888), 1590.



Aposafranin Benzolindulin.

Hierbei geht, wie ersichtlich, die o-Chinonform in die p-Chinonform über.

Die Constitution des Phenosafranins und seine Bildung aus Indoanilin und Anilin würde dann in folgender Weise zu formuliren sein:

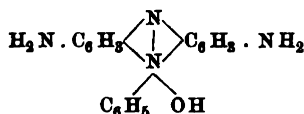


2 Mol. Indoanilin + 1 Mol. Anilin Phenosafranin.

Den Safraninen nahe stehen die durch Oxydation primärer Amine gebildeten Mauveïne. Der älteste Vertreter dieser Gruppe, kurz Mauveïn genannt, wurde von W. H. Perkin im Jahre 1856 aus toluidinhaltigem Anilin dargestellt; es war der erste Anilinfarbstoff, und ist insofern von historischem Interesse; seine Anwendungen sind seit der Entdeckung der violetten Rosanilinderivate nur noch sehr beschränkt. Dem Chlorhydrat wird die Formel $C_{27}H_{25}N_4Cl$ zugeschrieben. — Durch Oxydation von reinem Anilin erhielt Perkin das „einfachste Mauveïn“, $C_{24}H_{21}N_4Cl$, von ihm als Pseudomauveïn bezeichnet. Dieser Körper wurde nun vor mehreren Jahren von O. Fischer und E. Hepp[1]) auf einem neuen synthetischen Wege erhalten und zugleich — entsprechend dem ihm analogen Phenosafranin — mit dem Namen Phenomauveïn belegt. Das von den Genannten entdeckte p-Nitrosoanilin, $C_6H_4.NO.NH_2$, gab mit salzsaurem Anilin in neutraler Lösung kleine Mengen Phenosafranin und daneben ein „violettes Indulin“. Nach analogem Verfahren wurde aus Nitrosodiphenylamin, $C_6H_4.NO.NH.C_6H_5$, und Anilin das Phenomauveïn erhalten.

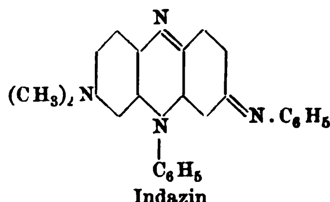
[1]) Ber. 21 (1888), 2620.

Die nähere Untersuchung dieser Vorgänge hat nun die Thatsache ergeben, dafs das wasserlösliche, früher als violettes Indulin bezeichnete Product der Einwirkung von Nitrosoanilin auf salzsaures Anilin ebenfalls identisch ist mit Phenomauveïn [1]). Die Base desselben bildet aus Benzol kleine bronzeglänzende Krystalle vom Schmelzp. 246° und hat die Formel $C_{24}H_{18}N_4$. Sie enthält also zwei Wasserstoffatome weniger als bisher angenommen; aufserdem ist sie sauerstofffrei, und kann also nicht wie die Basen der Safraninreihe



eine Hydroxylgruppe enthalten; resp. sie ist keine Ammoniumbase.

Die Mauveïne sind demnach nicht, wie bisher vermuthet wurde, phenylirte Safranine [2]), sondern sie reihen sich den Indulinen an. Durch eine neue Synthese des Phenomauveïns, über welche aber bisher nur ganz vorläufig berichtet wurde, kamen nun O. Fischer und E. Hepp zu dem Schlusse, dafs die Mauveïne als symmetrische Induline zu betrachten sind. Sie hatten früher [3]) den Nachweis geführt, dafs der von L. Cassella u. Co. [4]) unter dem Namen Indazin eingeführte blaue Farbstoff aus Nitrosodimethylanilin und Diphenyl-m-phenylendiamin ein wahres Benzolinindulin sei:

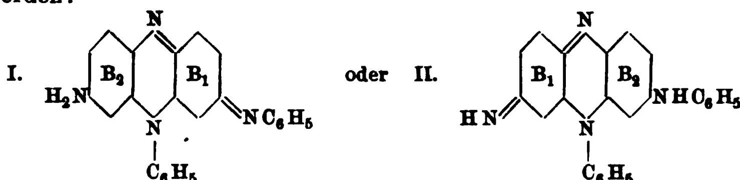


Indazin

Aus Nitrosoanilin und Diphenyl-m-phenylendiamin wurde in ganz analoger Weise eine als B_2 4 - Anilidoindulin bezeichnete Verbindung gewonnen [5]), welche sich von dem Indazin nur durch die Anwesenheit einer primären Amidgruppe an Stelle des tertiären Dimethylaminrestes $N(CH_3)_2$ unterscheidet. O. Fischer und E. Hepp haben nun in neuester Zeit den Nachweis geführt, dafs dieses B_2 4 - Anilidoindulin mit dem Phenomauveïn

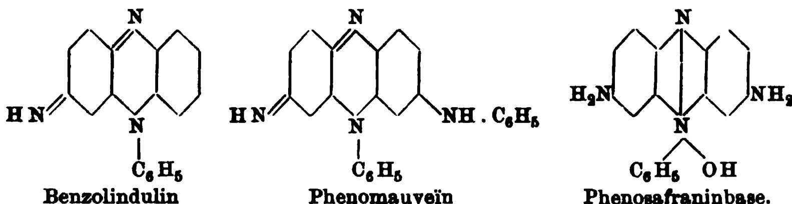
[1]) O. Fischer u. E. Hepp, Ber. 26 (1893), 1194. — [2]) R. Nietzki, Organ. Farbstoffe, S. 163. — [3]) Liebig's Ann. 262 (1890), 263; Jahrb. 2 (1892), 476; in der S. 477 gegebenen Bildungsgleichung sind statt eines zwei Moleküle Diphenyl-m-phenylendiamin zu setzen. — [4]) D. R.-P. 47 549 v. 18. März 1888 (das Patent wurde der Firma Durand, Huguenin u. Co. ertheilt). — [5]) Liebig's Ann. 272 (1892), 314.

identisch ist. Dasselbe kann hiernach nur folgendermafsen formulirt werden:



Beide Formeln sind wahrscheinlich tautomer. Doch liefs sich in der Verbindung eine primäre Amidogruppe nicht nachweisen, wonach vielleicht die zweite Formel vorzuziehen ist.

Nach diesen Ergebnissen gestaltet sich nun die Constitution der Induline, Mauveïne und Safranine in ihren einfachsten Vertretern folgendermafsen:



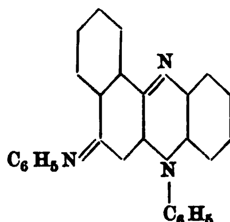
Die freien Basen der Safranine unterscheiden sich von denen der Induline und Mauveïne durch ihre Wasserlöslichkeit und ihren besonders stark basischen Charakter: sie verhalten sich wie Ammoniumbasen, was auch in der obigen Formulirung zum Ausdrucke kommt. Indessen scheint es nach einer Andeutung am Schlusse der citirten Abhandlung, dafs sie unter Umständen Wasser abspalten und dadurch in Körper vom Typus der Induline bezw. Mauveïne übergehen können. In dieser Hinsicht müssen die weiteren Untersuchungen von O. Fischer und E. Hepp abgewartet werden.

Auf dem Indulingebiete selbst ist über die folgenden Arbeiten zu berichten.

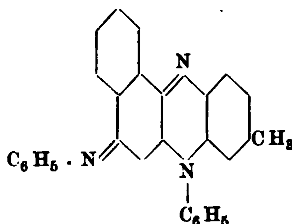
Im Jahre 1882 wurden von C. Schraube im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik Versuche zur Darstellung von Indulinen der Naphtalinreihe angestellt, welche zur Auffindung des später unter dem Namen Azocarmin [1]) zu grofser Bedeutung gelangten Farbstoffes führten. Wie wir jetzt wissen, ist derselbe das Natronsalz einer Disulfosäure des Phenylrosindulins. Letztere Base selbst wird technisch durch Erhitzen von Benzolazo-α-naphtylamin, $C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.NH_2$, mit Anilin

[1]) Jahrb. 1 (1891), 475; 2 (1892), 479.

und salzsaurem Anilin bereitet; ihre Constitution entspricht der Formel

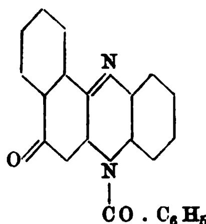


Im Verlaufe ihrer grundlegenden Arbeiten über die Induline haben auch O. Fischer und E. Hepp diesen Körper erhalten und näher beschrieben[1]). Unter den zahlreichen ähnlichen, von ihnen dargestellten Verbindungen befindet sich auch ein Farbstoff, welcher durch Erhitzen von Benzolazo-p-tolyl-α-naphtylamin, $C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.NH.C_6H_4.CH_3$, mit Anilin und Alkohol entsteht, und den sie für ein dem Phenylrosindulin homologes „i-p-Tolylrosindulin" ansahen. C. Schraube und E. Romig[2]) hatten dagegen gefunden, dafs bei dieser Reaction, unter Abspaltung von p-Toluidin, gleichfalls Phenylrosindulin entsteht, und sie haben die Richtigkeit dieser Beobachtung durch die Synthese des wahren i-p-Tolylrosindulins:



bestätigt.

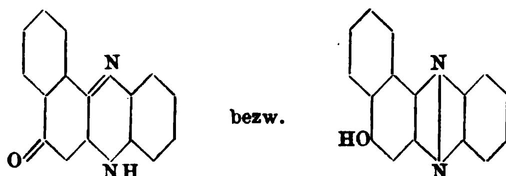
F. Kehrmann und Markusfeldt[3]) haben durch Condensation von Oxynaphtochinon, $C_{10}H_5O_2.OH$, mit Benzoyl-o-phenylendiamin, $C_6H_4.NH_2.NH.CO.C_6H_5$, ein Benzoylrosindon



---

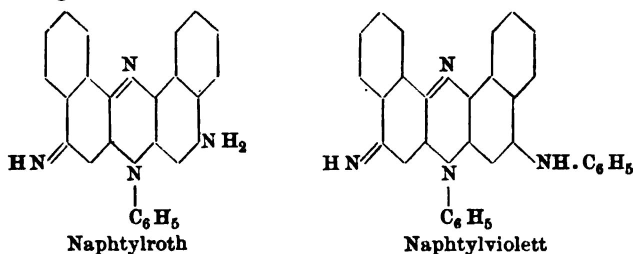
[1]) Jahrb. 1 (1891), 475. — [2]) Ber. 26 (1893), 575. — [3]) Chem.-Ztg. 17, 1934.

erhalten (von ihnen Benzoylrosindulon genannt). Diese Reaction schliefst sich an die vor zwei Jahren von F. Kehrmann und J. Messinger ausgeführte Synthese des Rosindons aus Oxynaphtochinon und Phenyl-o-phenylendiamin [1]) an. — Durch Aufkochen mit alkoholischer Natronlauge geht die obige Verbindung, unter Abspaltung der Benzoylgruppe, in das Eurhodol



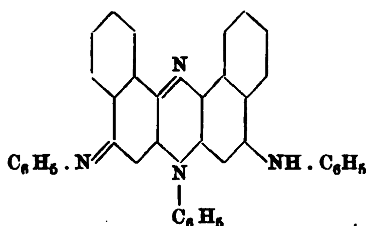
über.

Im vorjährigen Berichte [2]) wurden zwei schöne Farbstoffe der Indulinreihe besprochen, welche neben einander entstehen durch Erhitzen von Nitroso-β-naphtylamin oder Benzolazo-α-naphtylamin mit salzsaurem α-Naphtylamin und Anilin: das Naphtylblau und Naphtylviolett. Durch Erhitzen von Benzolazo-α-naphtylamin mit Phenol haben nun O. Fischer und E. Hepp [3]) einen neuen Farbstoff erhalten, welcher dem bekannten Magdalaroth in seiner Farbwirkung und Fluorescenz täuschend ähnlich ist. Erhitzt man aber Amidoazonaphtalin, $C_{10}H_7 . N{=}N . C_{10}H_6 . NH_2$, mit Phenol, so erhält man das Magdalaroth selbst. Die Ausbeute an beiden Farbstoffen ist ziemlich gering. Nach der vorläufigen, bisher über den Gegenstand gemachten Mittheilung hat sich nun der erste der beiden genannten Körper als das Anfangsglied der Naphtylviolett-Naphtylblaureihe erwiesen, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist:



Naphtylroth Naphtylviolett

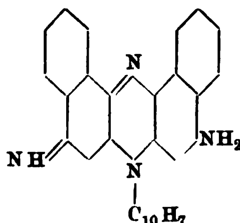
[1]) Jahrb. 1 (1891), 479. — [2]) Ibid. 2 (1892), 477. — [3]) Ber. 26 (1893), 2235.



Naphtylblau.

Wie man sieht, ist also das Naphtylviolett ein einfach phenylirtes, das Naphtylblau ein zweifach phenylirtes Naphtylroth, und die in dieser Reihe zu Tage tretende Farbenscala entspricht vollkommen den in anderen ähnlichen Fällen gemachten Erfahrungen. So geht auch das rothe Fuchsin in Folge der Einführung von Phenylresten in seine basischen Gruppen durch Violett schliefslich in das blaue Triphenylrosanilin über.

Dem Magdalaroth ist eine dem Naphtylroth entsprechende Constitution zuzuschreiben, welche in der folgenden Formel ihren Ausdruck findet:



Das Magdalaroth wird technisch durch Erhitzen von α-Amidoazonaphtalin, $C_{10}H_7 . N{=}N . C_{10}H_6 . NH_2$, und salzsaurem α-Naphtylamin mit geringer Ausbeute gewonnen. Es wurde zuerst von A. W. Hofmann[1]) untersucht und von ihm als ein Indulin der Naphtalinreihe aufgefafst. R. Nietzki und P. Julius[2]) haben indessen die wahre Zusammensetzung des Farbstoffs festgestellt, denselben aber gleichzeitig als ein Safranin bezeichnet.

Durch die vorstehend besprochene Untersuchung ist der Farbstoff nun doch wieder als Indulin charakterisirt, freilich in einem von der Auffassung Hofmann's abweichenden Sinne. Auch sind ja gerade durch die Arbeiten der letzten Zeit die Safranine den Indulinen viel näher gebracht worden, als man früher ahnte.

Ueber die Fabrikation des Magdalaroths machte O. Mühlhäuser[3]) einige Mittheilungen, welche insofern von historischem

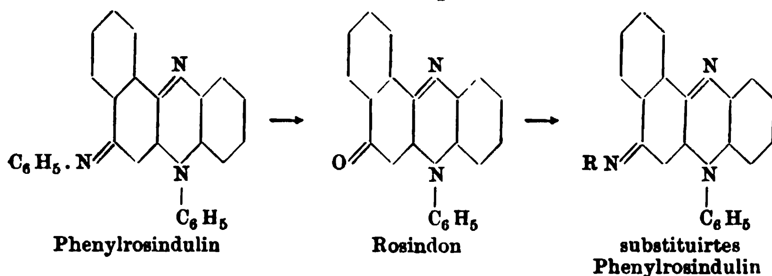
[1]) Ber. 2 (1869), 374, 412; 5 (1872), 472. — [2]) Ibid. 19 (1886), 1365. — [3]) Chem.-Ztg. 1893, S. 497.

Interesse sind, als sie ein charakteristisches Bild von den primitiven Mitteln geben, mit welchen die Farbenindustrie sich früher behelfen mufste.

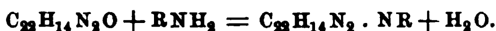
Die Technik der Indulinerzeugung wurde durch einige Patente erweitert, über welche hier kurz Folgendes berichtet sei:

Die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]) erhielt Phenylrosindulin durch Verschmelzen von α-Nitronaphtalin mit Anilin und salzsaurem Anilin.

Ein Verfahren zur Darstellung von o-Tolylrosindulin, welches der Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. patentirt wurde[2]), ist von allgemeinerem Interesse. Die Darstellung von aromatisch substituirten Rosindulinen geschah bis dahin durch Ueberführen des Phenylrosindulins in Rosindon und Verschmelzen des letzteren mit dem betreffenden primären aromatischen Amin:



Die Bildung der substituirten Basen aus dem Rosindon vollzieht sich nach dem folgenden Schema:

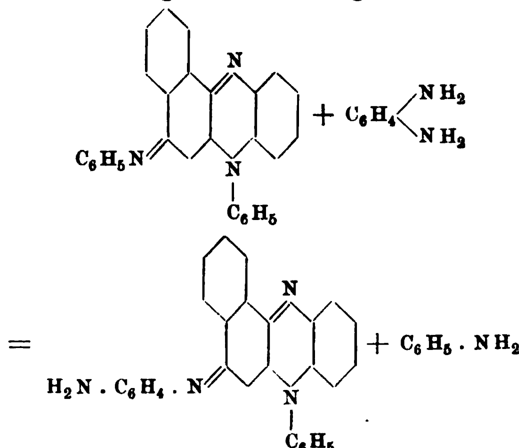

$$C_{22}H_{14}N_2O + RNH_2 = C_{22}H_{14}N_2 . NR + H_2O.$$

Diese Methode wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Darstellung von Homologen der Phenylrosindulinsulfosäure benutzt[3]). — Der Umweg durch ein Rosindon ist indessen, wie in der Beschreibung des Patentes Nr. 67115 ausgeführt wird, in den meisten Fällen nicht nöthig. Vielmehr reagiren primäre Amine direct mit Phenylrosindulin. So gelingt es insbesondere, das noch nicht dargestellte o-Tolylrosindulin in quantitativer Ausbeute zu gewinnen, wenn man z. B. 20 kg Phenylrosindulin mit 60 kg o-Toluidin sechs Stunden auf 210° erhitzt. Das o-Tolylrosindulin ist durch seinen gelben Farbenton und gröfsere Löslichkeit in allen Lösungsmitteln vor dem Phenylrosindulin ausgezeichnet. Durch Sulfuriren giebt es werthvolle saure Wollfarbstoffe.

In der interessanten Patentbeschreibung wird darauf hingewiesen, dafs die besprochene Wirkung der aromatischen Mon-

[1]) D. R.-P. 67339 v. 20. Febr. 1892. — [2]) D. R.-P. 67115 v. 15. April 1891. — [3]) D. R.-P. 58197, 62191, 62192: Jahrb. 2 (1892), 480.

amine der von O. Fischer und E. Hepp [1]) studirten Umsetzung des Phenylrosindulins mit p-Phenylendiamin entspricht, welche im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:



Wahrscheinlich reagirt das p-Phenylendiamin auf die Benzolinduline in analoger Weise, weshalb es ja auch in der Technik der Indulinfarbstoffe seit längerer Zeit eine nicht unwichtige Rolle spielt [2]).

Die Firma Kalle u. Co. erhielt ferner ein Patent auf die Darstellung einer Rosindonsulfosäure aus einer neuen Rosindulintrisulfosäure [3]); sowie auf die Darstellung eines Rosindulins, $C_{32}H_{21}N_3$, mittelst Benzolazodi-α-naphtylamin und Anilin [4]). Ferner stellte dieselbe Firma neue Rosindonsulfosäuren dar durch Abspaltung von Anilin aus den Phenylrosindulinsulfosäuren. Dieselben geben ponceaurothe Färbungen [5]).

Durch Verschmelzen der salzsauren Salze von dialkylirten Diamidothioharnstoffen [6]) mit aromatischen primären Monaminen und p-Diaminen erhielt J. Bohner [7]) spritlösliche, grauviolette bis blaurothe Indulinfarbstoffe, welche durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden.

Ein neuer, von der Firma Kalle u. Co. eingeführter Indulinfarbstoff ist ferner das Azoindonblau in den Marken G (gelblich) und R (röthlich), welches tannirte Baumwolle indigoähnlich und sehr echt färbt [8]).

---

[1]) Ber. 23 (1890), 840. — [2]) Jahrb. 1 (1891), 473. — [3]) D. R.-P. 67198 v. 7. März 1891. — [4]) D. R.-P. 71296 v. 14. Sept. 1889. — [5]) D. R.-P. 72343 v. 14. März 1891. — [6]) Farbw. Griesheim, Wm. Nötzel u. Co., D. R.-P. 58204 v. 27. November 1890. — [7]) D. R.-P. 69785 v. 15. April 1892. — [8]) A. Lehne's Färberztg. 1892 bis 1893, 216.

Thiazolfarbstoffe.

Ueber Thiazolfarbstoffe ist diesmal wenig zu berichten. Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin hat ihr Erika-Patent[1]) durch einige Zusätze[2]) erweitert. Durch Combination von diazotirtem Dehydrothioxylidin mit α-Naphtoldisulfosäure S erhielt sie einen blaustichigen Farbstoff; durch Einführung des Dehydrothio-ψ-s-cumidins an Stelle der Xylidinbase Baumwollfarbstoffe von noch bläulicherem Ton. Ein verwandter Farbstoff scheint auch das Eminroth derselben Firma, aus Thioxylidin und Schäffer'scher Säure, zu sein[3]).

Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[4]) erhalten grüne bis grünschwarze Disazofarbstoffe, welche Baumwolle direct färben, indem sie Dehydrothio-p-toluidin, Dehydrothio-m-xylidin oder die Primulinbase, bezw. deren Sulfosäuren diazotiren und dieselben zunächst mit α-Naphtylamin oder Clève'scher α-Naphtylaminsulfosäure vereinigen, die so entstandenen Amidoazokörper nochmals diazotiren und sie mit (1, 8)-Dioxynaphtalinsulfosäuren combiniren.

Oxyketonfarbstoffe.

Wie bereits vor zwei Jahren erwähnt[5]), lassen sich organische Säuren mit Pyrogallol zu Trioxyketonen condensiren, welche als beizenziehende Farbstoffe — Alizaringelb — wegen ihrer Echtheit ein hervorragendes Interesse beanspruchen. Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[6]) haben durch Vereinigung von Protocatechusäure, $C_6H_3\overset{3,4}{(OH)_2}\overset{1}{COOH}$ mit Brenzcatechin bezw. Resorcin zwei isomere Tetroxydiphenylketone erhalten; mit Pyrogallol Pentoxydiphenylketon:



$$C_6H_3(OH)_2 . CO . C_6H_3(OH)_2 \text{ und } C_6H_3(OH)_2 . CO . C_6H_2(OH)_3$$

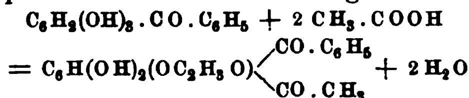
Alle drei färben auf chromgebeizter Faser in gelben Tönen.

In Fortsetzung seiner Untersuchungen über Oxyketone[7]) gelangte M. Nencki[8]) von den aus Phenolen und organischen Säuren erhaltenen Oxyketonen durch weitere Einführung von Säureradikalen

---

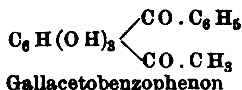
[1]) D. R.-P. 63951 v. 20. Oct. 1888; Jahrb. 2 (1892), 489. — [2]) D. R.-P. 68047 u. 68048 v. 30. Nov. 1888. — [3]) P. Friedländer, Chem.-Ztg. 17, 1414. — [4]) D. R.-P. 69265 v. 20. Dec. 1891. — [5]) Jahrb. 1 (1891), 486. — [6]) D. R.-P. 72446 v. 10. Nov. 1891. — [7]) Jahrb. 1 (1891), 486. — [8]) Ber. 26 (1893). Ref. S. 587.

zu Oxydiketonen. So erhielt er aus dem Gallobenzophenon (identisch mit Alizaringelb A, l. c.) das Acetat eines Gallacetobenzophenons nach der Gleichung



$$C_6H_2(OH)_3.CO.C_6H_5 + 2\,CH_3.COOH = C_6H(OH)_2(OC_2H_3O)\begin{cases}CO.C_6H_5\\CO.CH_3\end{cases} + 2\,H_2O$$

welches durch Verseifung das Diketon selbst

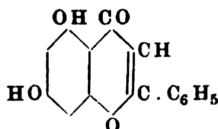


$$C_6H(OH)_3\begin{cases}CO.C_6H_5\\CO.CH_3\end{cases}$$

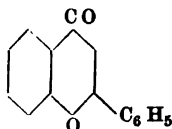
Gallacetobenzophenon

liefert. Dasselbe ist, gleich anderen, ähnlich constituirten Körpern ein Farbstoff, welcher Aluminiumbeizen gelb färbt.

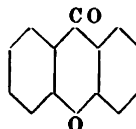
St. v. Kostanecki[1]) hat das Chrysin, einen gelben, in den Pappelknospen vorkommenden Farbstoff, untersucht. Dasselbe wurde, neben einem zweiten gelben Farbstoff, dem Tectochrysin, von J. Piccard[2]) entdeckt. Dieser ermittelte für das Chrysin die Formel $C_{15}H_{10}O_4$; er spaltete es durch Alkali in Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$, Benzoësäure und Essigsäure, und fand ferner, dafs das Tectochrysin ein Monomethyäther des Chrysins sei. v. Kostanecki hat nun für das Chrysin die folgende Formel wahrscheinlich gemacht:



Dieselbe giebt besonders von dem Zerfallen des Körpers in Benzoësäure, $C_6H_5.CO.OH$, Essigsäure, $CH_3.COOH$, und das symmetrische Phloroglucin, $(1,3,5)C_6H_3(OH)_3$, befriedigende Rechenschaft. Die Muttersubstanz des Chrysins wäre dann ein Oxyketonanhydrid, welches dem Xanthon nahe steht:



Muttersubstanz des Chrysins
$C_{15}H_{10}O_2$



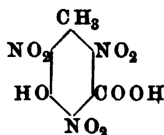
Xanthon
$C_{13}H_8O_2$

Verfasser hält es für wahrscheinlich, dafs Fisetin und Quercetin Oxyderivate derselben Muttersubstanz seien.

---

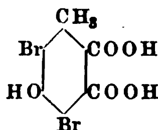
[1]) Ber. 26 (1893), 2901; s. auch G. Darier, ibid. 27 (1894), 21. —
[2]) Ibid. 6 (1873), 884, 1160; 7 (1874), 888, 1485; 10 (1877), 176.

Zu den Oxyketonen ist nach einer neueren und sehr eingehenden Untersuchung von W. v. Miller und G. Rohde[1]) auch der Farbstoff der Cochenille zu rechnen. Die erste bedeutendere Arbeit über diesen Körper wurde 1847 von Warren de la Rue[2]) publicirt. Er stellte den als Carminsäure bezeichneten Farbstoff rein dar, bewies, gegenüber früheren Angaben, dafs der darin angenommene Stickstoff auf Verunreinigungen — Tyrosin — zurückzuführen ist und erhielt durch Einwirkung von Salpetersäure die Nitrococcussäure. Diese Verbindung wurde dann durch Liebermann und van Dorp[3]) und später noch durch v. Kostanecki und Niementowski[4]) als eine Trinitrokresotinsäure:

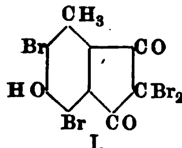


charakterisirt. — Auf Grund einer Arbeit von Hlasiwetz und Grabowski[5]) wurde die Carminsäure als ein Glycosid betrachtet. Diese Ansicht, welche schon verschiedene spätere Bearbeiter bezweifelt haben, ist von v. Miller und Rohde thatsächlich widerlegt worden.

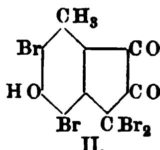
Vor mehreren Jahren haben Will und Leymann[6]) durch Einwirkung von Brom auf das sogenannte Carminroth — das angebliche Spaltungsproduct der Carminsäure — zwei krystallisirte Bromüre erhalten: ein α-Bromür, $C_{10}H_4Br_4O_3$, und ein β-Bromür, $C_{11}H_5Br_3O_5$. Diese geben dann weiter neben anderen Abbauproducten eine Methyldibromoxyphtalsäure:



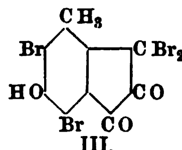
v. Miller und Rohde gingen nun von der Hypothese aus, dafs in dem α-Bromür ein Hydrindonderivat[7]) vorliegt, dem eine der folgenden Formeln zu ertheilen wäre:



I.



II.



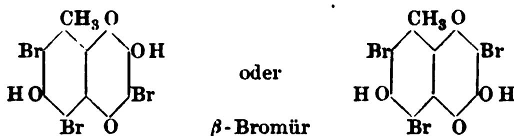
III.

[1]) Ber. 26 (1893), 2647. — [2]) Liebig's Ann. 64, 1. — [3]) Ibid. 163 (1872), 97. — [4]) Ber. 18 (1885), 250. — [5]) Liebig's Ann. 141, 329. — [6]) Ber. 18 (1885), 3180. — [7]) Siehe auch ibid. 25 (1892), 2095.

Jede dieser Formeln würde die Bildung der oben formulirten Methyldibromoxyphtalsäure befriedigend erklären.

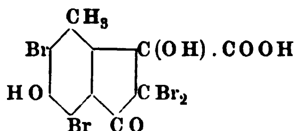
Eine Entscheidung über die Constitution des α-Bromürs liefs sich aber herbeiführen, indem es gelang, dasselbe — entsprechend den von Th. Zincke[1]) bei der Untersuchung von Indonderivaten erhaltenen Resultaten — mittelst Sodalösung zu spalten. Es entsteht dabei Methyldibromoxyphtalsäure und daneben Bromoform, $CHBr_3$; hieraus folgern die Verfasser für das α-Bromür die Formel I. Bei dieser Spaltung entsteht gleichzeitig ein rother Farbstoff, der aber noch nicht näher untersucht wurde.

Das β-Bromür konnte durch Erwärmen mit überschüssigem Brom in Eisessiglösung in das α-Bromür verwandelt werden. Hiernach — und besonders in Rücksicht auf die bekannten Arbeiten Zincke's über die Bildung von Indenkörpern aus Naphtochinonderivaten — konnte das β-Bromür als ein Derivat des α-Naphtochinons aufgefafst werden. Diese Vermuthung liefs sich in der That experimentell bestätigen, da das Bromür durch Reduction in das entsprechende Naphtohydrochinon übergeht:



Das Reductionsproduct enthält natürlich an Stelle der beiden Ketonsauerstoffatome je ein OH.

Die Ueberführung des β-Bromürs in die α-Verbindung liefs sich sowohl direct bewerkstelligen, als auch — entsprechend den Erfahrungen Zincke's — mit Isolirung der als Zwischenproduct auftretenden Indoncarbonsäure:



Die Aufklärung dieser Verhältnisse gestattet nun aber einen Rückschlufs auf die Carminsäure selbst. Dieselbe erscheint als ein Derivat des Methyldioxy-α-naphtochinons:



[1]) Ber. 20 (1887), 3227; 21 (1888), 2388, 2399, 2401.

Das Verhalten der Carminsäure weist darauf hin, sie als eine Art Hydrat obiger Verbindung:

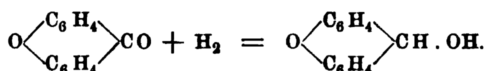


aufzufassen. Hiermit stimmen auch die analytischen Daten annähernd überein; der Umstand, dafs die Carminsäure bisher nicht krystallisirt erhalten werden konnte, nöthigt in dieser Hinsicht zu einem etwas weniger strengen Mafsstabe.

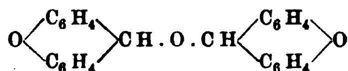
Aus dem speciellen Theile der Arbeit sei noch hervorgehoben, dafs die Carminsäure und das Carminroth, das angebliche Spaltungsproduct der ersteren, als identisch erwiesen wurden, so dafs die frühere Auffassung der Carminsäure als Glycosid nun endgültig beseitigt ist.

Die Durchführung dieser schönen Arbeit fufst, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, ganz auf den Untersuchungen Zincke's über die Umwandlung von Naphtochinon- in Hydrindonderivate. Ohne diese wäre sie gar nicht möglich gewesen, und es bestätigt sich wieder die alte Erfahrung, dafs ein bestimmtes Problem nur unter gewissen, durch den Stand unserer sonstigen Kenntnisse bedingten Voraussetzungen lösbar ist. Zu früh in Angriff genommen, trotzt es der Experimentirkunst, bis die Wissenschaft die Mittel gezeitigt hat, die zu seiner Bewältigung unentbehrlich sind.

Das Xanthon und seine Derivate sind wieder mehrfach bearbeitet worden. R. Meyer und E. Saul[1]) haben es durch hydrirende Agentien in alkalischer Lösung zu dem zugehörigen secundären Alkohol, dem Xanthydrol, reducirt:



Dieser Körper löst sich in Schwefelsäure mit grüngelber Fluorescenz; er verwandelt sich durch Oxydation mit ausnehmender Leichtigkeit wieder in Xanthon; aufserdem zeigt er eine besondere Neigung, durch Wasserabspaltung in den Aether

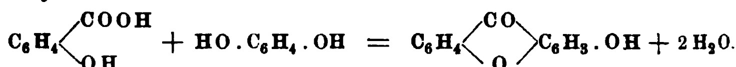


überzugehen.

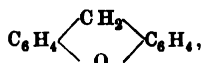
E. Dreher und St. v. Kostanecki[2]) untersuchten die Constitution der isomeren Oxyxanthone. Diese Körper scheinen

[1]) Ber. 26 (1893), 1276. — [2]) Ibid. S. 71.

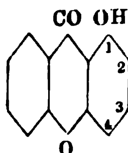
gewissen natürlichen Farbstoffen, wie dem Quercetin, nahe zu stehen [1]); sie weisen jedoch in ihren Eigenschaften, zumal ihrer Färbung, auffallende Verschiedenheiten auf. Gerade diejenigen beiden Isomeren, welche die gröfsten Abweichungen zeigen, das α- und das β-Oxyxanthon, entstehen gleichzeitig durch Condensation von Salicylsäure und Resorcin:

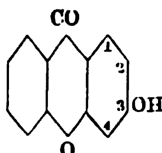


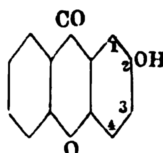
Für das α-Oxyxanthon hat schon vor einiger Zeit C. Graebe [2]) die Zugehörigkeit zur Xanthongruppe bewiesen, da er bei der Destillation mit Zinkstaub daraus Diphenylenmethanoxyd:

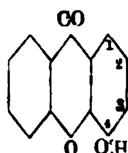


erhielt. v. Kostanecki hat für diesen Körper sehr zweckmäfsig den Namen Xanthen in Vorschlag gebracht. — Auf demselben Wege konnte nun auch der Zusammenhang des β-Oxyxanthons mit dem Xanthon erwiesen werden. — Aufser diesen zwei Isomeren sind noch zwei weitere Oxyxanthone bekannt, von denen das eine aus Hydrochinon, das andere aus Brenzcatechin entsteht. Die Constitution dieser vier Körper kann nur den folgenden Formeln entsprechen:


1-Oxyxanthon


3-Oxyxanthon


2-Oxyxanthon


4-Oxyxanthon

Nach ihrer Bildungsweise entsprechen die beiden, aus Resorcin gebildeten Verbindungen den beiden ersten Formeln, während dem Oxyxanthon aus Brenzcatechin nur die vierte, demjenigen aus Hydrochinon nur die dritte Formel zukommen kann. — Die Verfasser haben es nun sehr wahrscheinlich gemacht, dafs die erste Formel dem sogenannten α-Oxyxanthon entspricht, die zweite dem β-Oxyxanthon, womit die Constitution aller vier erwiesen ist. Die Farbeigenschaften dieser Körper zeigen nun sehr bemerkenswerthe Beziehungen zu den obigen Formeln. Das 1-Oxyxanthon, welches das OH in o-Stellung zum CO enthält, ist gelb und bildet ein sehr schwer lösliches, intensiv gelb gefärbtes Natronsalz; im 2- und 4-Oxyxanthon steht die OH-Gruppe in m-Stellung zum CO;

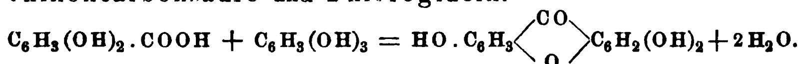
[1]) Jahrb. 1 (1891), 493 u. oben S. 492. — [2]) Liebig's Ann. 254 (1889), 290.

ersteres ist schwach gelb, letzteres farblos, löst sich aber in Alkali mit gelber Farbe; im 3-Oxyxanthon nimmt das OH die p-Stellung zum CO ein; dasselbe ist farblos, löst sich auch in verdünntem Alkali ohne Farbe, und nur in der concentrirten Lösung des Natriumsalzes ist eine gelbe Färbung bemerkbar.

Der Farbstoffcharakter dieser Verbindungen nimmt demnach mit der Entfernung zwischen der OH- und der CO-Gruppe ab.

Bemerkenswerth ist noch der Umstand, dafs die Hydroxylgruppe des 1-Oxyxanthons sich auffallend schwer, bezw. nicht methyliren läfst, während seine drei Isomeren leicht und mit guter Ausbeute die entsprechenden Methyläther liefern. Aehnliches wurde auch bei dem Quercetin und Gentiseïn [1]), einem aus dem Gentisin durch Abspaltung einer Methylgruppe zu erhaltenden Trioxyxanthon, beobachtet.

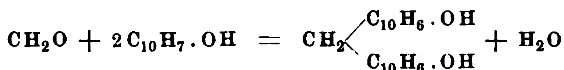
Das Gentiseïn wurde kürzlich durch v. Kostanecki und Tambor [2]) synthetisch dargestellt durch Condensation von Hydrochinoncarbonsäure und Phloroglucin:



$$C_6H_3(OH)_2.COOH + C_6H_3(OH)_3 = HO.C_6H_3\langle{}^{CO}_{O}\rangle C_6H_2(OH)_2 + 2H_2O.$$

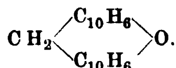
Das Gentisin — der gelbe Farbstoff der Enzianwurzel — ist der Monomethyläther des Gentiseïns.

Im Anschlufs hieran untersuchte W. Baumeister [3]) das Verhalten von Salolen mehrwerthiger Phenole bei der Destillation, in der Hoffnung, dadurch die Oxyxanthone direct synthetisch zu erhalten, fand aber, dafs die Reactionen complicirter verlaufen; W. Wolff [4]) stellte durch Condensation von Formaldehyd und β-Naphtol zunächst ein Dioxy-β-dinaphtylmethan dar:



$$CH_2O + 2C_{10}H_7.OH = CH_2\langle{}^{C_{10}H_6.OH}_{C_{10}H_6.OH} + H_2O$$

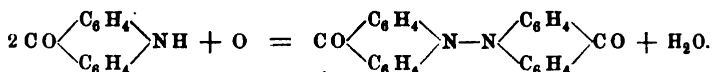
und hieraus durch weitere Wasserabspaltung das β-Dinaphtoxanthen:



$$CH_2\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O.$$

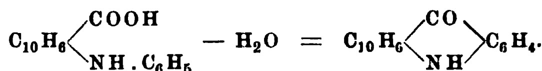
C. Graebe und K. Lagodzinski haben ihre Untersuchungen über das Akridon [5]) ausführlicher publicirt [6]). Von den weiteren Ergebnissen sei noch erwähnt, dafs sie die genannte Verbindung durch Oxydation mit Natriumchromat in Eisessiglösung in einen als Biakridonyl bezeichneten Körper übergeführt haben:

[1]) Ber. 24 (1891), Ref. S. 826. — [2]) Chem.-Ztg. 17, 1747. — [3]) Ber. 26 (1893), 79. — [4]) Ibid. S. 83. — [5]) Jahrb. 2 (1892), 491. — [6]) Liebig's Ann. 276, 35.

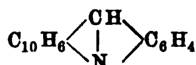


Dieselbe indifferente Substanz entsteht auch durch Oxydation des Akridins.

M. Schöpff[1]) hat, entsprechend der Bildung des Akridons aus Phenylanthranilsäure, aus der 2-3-Phenylamidonaphtoësäure ($\beta_1\beta_2$-Anilidonaphtoësäure) ein Phenonaphtakridon erhalten:

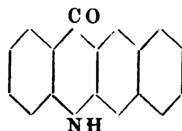


Dasselbe bildet gelbe Lösungen von grüner Fluorescenz; durch Destillation über Zinkstaub geht es in Phenonaphtakridin:

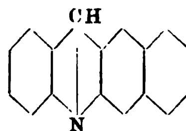


über. Dieser Körper löst sich nur schwer in Alkohol, leichter in Chloroform, ohne Farbe, aber mit violetter Fluorescenz; in concentrirten Säuren, auch Eisessig, mit fuchsinrother Farbe.

Diese Verbindungen sind die ersten, bei denen der Naphtalinkern durch zwei benachbarte β-Kohlenstoffatome an der Bildung eines stickstoffhaltigen Ringes betheiligt ist:

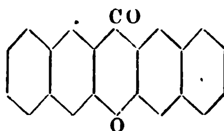


Phenonaphtakridon



Phenonaphtakridin

Das γ-Dinaphtoxanthon von v. Kostanecki[2]), aus 2-3-Oxynaphtoësäure, hat eine analoge Constitution:



Bis dahin waren die Versuche, derartige ringförmige 2, 3-Verbindungen aus β-Naphtalinverbindungen zu erzeugen, erfolglos geblieben, da die Ringschliefsung niemals nach dem dritten, sondern nach dem ersten Kohlenstoffatome hin erfolgt (s. o. S. 477, 478). „Die Neigung zur Bildung ringförmiger Naphtalinderivate letzterer Art ist sogar so grofs, dafs ein in der α-Stellung befindlicher Substituent

[1]) Ber. 26 (1893), 2589. — [2]) Ibid. 25 (1892), 1642.

eliminirt wird [1]). Um ringförmige 2, 3-Verbindungen des Naphtalins darzustellen, scheint es demnach durchaus erforderlich zu sein, dafs man von einem 2, 3-Naphtalinderivat ausgeht."

Das Naphtazarin oder Dioxynaphtochinon kann nach den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [2]) besser als nach dem bisherigen Verfahren [3]) dargestellt werden, indem man die schwefelsaure Lösung des 1, 5-Dinitronaphtalins mit Schwefelsesquioxyd [4]) behandelt.

Aus der Gruppe der Anthrachinonderivate ist zunächst über einige natürliche Vorkommnisse dieser Körper zu berichten. E. Schunck und L. Marchlewsky [5]) untersuchten das früher von dem einen der Verfasser im Krapp aufgefundene Rubiadin und stellten fest, dafs es — ebenso wie Alizarin und Purpurin — mit Traubenzucker vereinigt, als Glycosid vorhanden ist. Letzteres besitzt die Formel $C_{21}H_{20}O_9$, das Rubiadin selbst $C_{15}H_{10}O_4$; seinen Eigenschaften nach ist es ein Methylpurpuroxanthin (das Purpuroxanthin selbst ist ein dem Alizarin isomeres Dioxyanthrachinon, $C_{14}H_6O_2(OH)_2$); doch scheint es mit keinem der bisher bekannten Körper dieser Formel — zu denen z. B. die im Rhabarber enthaltene Chrysophansäure gehört — identisch zu sein.

In der Rubia sikkimensis fanden A. G. Perkin und J. J. Hummel [6]) Purpuroxanthin, $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, Purpuroxanthincarbonsäure, $C_{14}H_5O_2(OH)_2.COOH$, und Purpurin, $C_{14}H_5O_2(OH)_3$. Dieselben Bestandtheile sind auch im indischen Krapp — Rubia munjista — Munjeet oder Munjeha enthalten. Die Purpuroxanthincarbonsäure wurde deshalb auch als Munjistin bezeichnet.

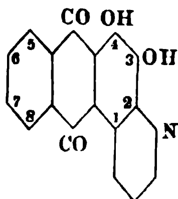
Eine andere, dem Krapp — Rubia tinctorum — nahestehende Pflanze ist die Oldenlandia umbellata, welche an den Küsten von Malabar und Coromandel angebaut, und deren Wurzel dort unter dem Namen Chayaver oder Chaywurzel statt des Krapps zum Türkischrothfärben der baumwollenen Garne verwendet wird [7]). A. G. Perkin und J. J. Hummel [8]) haben die Farbstoffe dieser Wurzel untersucht. Sie fanden darin neben Alizarin: Alizarinmonomethyläther, $C_{14}H_6O_2.OCH_3.OH$, und zwei isomere Anthragalloldimethyläther, $C_{14}H_5O_2(OCH_3)_2OH$; ferner noch m-Oxyanthrachinon, $C_{14}H_7O_2.OH$, Ruberythrinsäure (das auch in der Krappwurzel enthaltene Glycosid des Alizarins), Rohrzucker und ein bei 88° schmelzendes Wachs. — Die Chaywurzel färbt mit Thonerde oder Eisen gebeizte Baumwolle ebenso kräftig

[1]) E. Lellmann u. O. Schmidt, Ber. 20 (1887), 3154. — [2]) D. R.-P. 71386 v. 20. Sept. 1892. — [3]) s. Jahrb. 2 (1892), 493. — [4]) Ibid. S. 449. — [5]) Journ. chem. soc. 1893, 1, 969. — [6]) Ibid. S. 1157. — [7]) Schützenberger-Schröder, Die Farbstoffe, Berlin 1870, 2, 278. — [8]) Journ. chem. soc. 1893, 1, 1160.

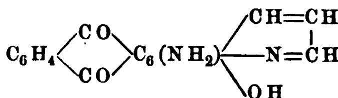
und seifenecht, wie der Krapp. Die Farbentöne sind durchgängig bläulicher, als die mit Krapp erzielten, und die Lilas sind so voll und glänzend, wie die mit reinem Alizarin gefärbten. Auf mit Türkischrothöl gebeiztem Zeug giebt die Chaywurzel ebenfalls blauere Farbentöne als der Krapp. Dies hängt wohl damit zusammen, dafs — abweichend vom Krapp — in der Chaywurzel neben dem Alizarin keine anderen Farbstoffe in nennenswerther Menge enthalten sind. Die oben genannten, das Alizarin begleitenden Anthrachinonderivate besitzen selbstverständlich keine färbenden Eigenschaften.

Prud'homme und Rabaut[1]) haben die beiden Amidoalizarine, $C_{14}H_5O_2(OH)_2NH_2$, durch Ameisensäure in Formamide des Alizarins verwandelt und deren Eigenschaften beschrieben.

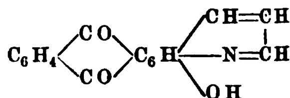
C. Graebe und A. Philips[2]) haben ihre Untersuchungen über die Oxyderivate des Anthrachinonchinolins[3]) ausführlicher publicirt und zugleich einige weitere Mittheilungen über diese Körper gemacht. Das Monooxyanthrachinonchinolin erhielten sie aus dem Amid des Alizarinblau durch Elimination der NH_2-Gruppe mittelst salpetriger Säure und Alkohol:



Alizarinblau, 3, 4-Dioxyanthrachinonchinolin



Amidooxyanthrachinonchinolin



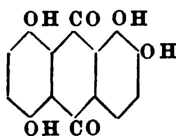
Oxyanthrachinonchinolin

Das Amidooxyanthrachinonchinolin wird durch Erhitzen von Alizarinblau mit einer Ammoniaklösung von 0,93 *d* auf 160° erhalten. Welche Hydroxylgruppe dabei durch NH_2 ersetzt wird, läfst sich vorläufig nicht sagen, so dafs auch nicht angegeben werden kann, welches von den beiden Hydroxylen des Alizarinblau im Oxyanthrachinonchinolin noch erhalten ist. — Die genannte Monooxyverbindung krystallisirt in ziegelrothen Prismen und schmilzt bei 208°. In Wasser ist sie so gut wie unlöslich, Aether und Benzol lösen sie wenig, Eisessig und Alkohol reichlicher, namentlich beim

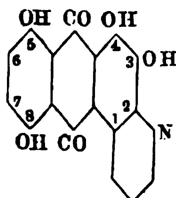
[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 131. — [2]) Liebig's Ann. 276 (1893), 21. — [3]) Jahrb. 1 (1891), 489.

Erwärmen. Die concentrirten Lösungen sind braun. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das gelbbraune Sulfat aus. Alkalien bilden schön violette Lösungen, aus denen ein gröfserer Ueberschufs von Alkali, besonders beim Kochen, die entsprechenden Salze in violetten Flocken fällt. In Ammoniak löst sich der Körper, besonders beim Erwärmen, mit kirschrother Farbe. Die Eigenschaften eines Beizenfarbstoffes können dem Oxyanthrachinonchinolin seiner Zusammensetzung nach nicht zukommen.

Von den höher hydroxylirten Derivaten des Anthrachinonchinolins ist das längst bekannte und wichtigste die Dioxyverbindung, das Alizarinblau. Wie bereits früher festgestellt, enthält das sogenannte Alizaringrün ein Tri- und ein Tetraoxyanthrachinonchinolin, während das Alizarinindigblau hauptsächlich aus Pentaoxyanthrachinonchinolin besteht. Die Constitution des Alizarinblaus ist längst durch Graebe festgestellt; sie entspricht der obigen Formel. Von den zuletzt genannten Körpern ist das Tetraoxyanthrachinonchinolin hinsichtlich seiner Constitution vollständig aufgeklärt, da es von R. E. Schmidt und L. Gattermann aus dem Chinalizarin [1]) durch Nitriren und Ueberführung des Nitroproductes in das entsprechende Chinolinderivat erhalten worden ist:



Chinalizarin,
Tetraoxyanthrachinon



3, 4, 5, 8-Tetraoxyanthrachinonchinolin.

Die Sulfosäure des Trioxyanthrachinonchinolins geht durch Einwirkung von Schwefelsäure in Tetraoxyanthrachinonchinolin über. Das Triderivat kann demnach die Hydroxylgruppen nur in der Stellung 3, 4, 5 oder 3, 4, 8 enthalten.

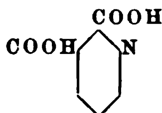
Das Pentaoxyanthrachinonchinolin ist das letzte Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf Alizarinblau. Da sich nun unter den Zwischenproducten das 3, 4, 5, 8-Tetraoxyanthrachinonchinolin befindet, so können wohl die Hydroxyle in dem Pentaderivat nur die Stellung 3, 4, 5, 6, 8 oder 3, 4, 5, 7, 8 einnehmen.

Das Alizarinblaugrün enthält eine Sulfosäure des Trioxyanthrachinonchinolins, deren Kaliumsalz der Formel $C_{17}H_5O_2N(OH)_3SO_3K$ entspricht; eine isomere Sulfosäure wurde als Bestand-

[1]) Jahrb. 1 (1891), 488.

theil des Alizaringrüns nachgewiesen. In dem Alizarinindigblau ist eine Sulfosäure des Tetraoxyanthrachinonchinolins enthalten.

Als theoretisch wichtiges Ergebnifs dieser Arbeit ist noch die Thatsache zu erwähnen, dafs die höher hydroxylirten Derivate des Alizarinblaus bei der Oxydation Chinolinsäure — α-β-Pyridindicarbonsäure geben:



Hier hat die Richtigkeit der seiner Zeit von Graebe entwickelten und ohne directen Beweis allgemein angenommenen Auffassung des Alizarinblaus als eines Chinolinkörpers directe Bestätigung gefunden. Die sämmtlichen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alizarinblau erhaltenen Farbstoffe werden in der gleichen Weise oxydirt: sowie Hydroxyl in den ursprünglich sauerstofffreien Benzolkern eintritt, wird derselbe durch Oxydation zerstört, und es bleibt dann das Pyridin als der widerstandsfähigste Kern zurück. Bei der Oxydation des Alizarinblaus, welches Phtalsäure liefert, wird dagegen gerade der Pyridinkern zerstört.

Auch eine sehr erhebliche Zahl von Patenten, welche sich auf Anthrachinonderivate beziehen, wurde im abgelaufenen Jahre ertheilt. Die meisten derselben betreffen die höher hydroxylirten Derivate des Alizarins und Alizarinblaus und sind somit wesentlich als Erweiterungen der früher [1]) besprochenen zu betrachten. Nur eine kleine Zahl bewegt sich in anderer Richtung. Die folgenden seien hier kurz erwähnt.

Im vorigen Jahre wurde über ein Patent der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning zur Darstellung von α-Nitroalizarin aus Benzoylalizarin berichtet [2]). Nach derselben Methode kann man auch das Anthra- und Flavopurpurin, $C_{14}H_5O_2(OH)_3$, in die entsprechenden Nitroderivate überführen [3]). Das α-Nitroflavopurpurin färbt gelber, α-Nitroalizarin rother als das α-Nitroanthrapurpurin. Alle drei werden zur Darstellung grün färbender Chinolinderivate verwendet (s. u. S. 507).

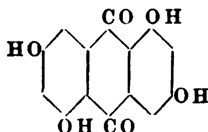
Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning [4]) haben ferner das Anthrachryson, ein Tetraoxyanthrachinon, $C_{14}H_4O_2(OH)_4$, zur Darstellung von Wollfarbstoffen benutzt. Dasselbe geht durch rauchende Schwefelsäure in eine Disulfosäure über, welche ungebeizte Wolle in rein gelben Tönen, chromgebeizte in rothbraunen und thonerdegebeizte Wolle in gelbrothen Tönen färbt,

---

[1]) Jahrb. 1 (1891), 488 ff.; 2 (1892), 495 ff. — [2]) Ibid. 2 (1892), 494. — [3]) D. R.-P. 70515 v. 19. Juli 1892. — [4]) D. R.-P. 70803 v. 20. Dec. 1892; 70806 v. 28. Dec. 1892.

denen grofse technische Vorzüge nachgerühmt werden. Salpeterschwefelsäure verwandelt die Anthrachrysondisulfosäure in eine Dinitroanthrachrysondisulfosäure, welche einen braunen Säurefarbstoff von grofser Wollechtheit darstellt. Derselbe zieht in saurem Bade und auf vorgebeizter Wolle. — Durch Abspaltung der Sulfogruppen erhält man daraus das Dinitroanthrachryson selbst, welches sowohl als Beizen-, wie als Säurefarbstoff verwendbar ist. Chromgebeizte Wolle färbt es lebhaft kastanienbraun, thonerdegebeizte orangebraun [1]).

Das Anthrachryson wurde zuerst von L. Barth und C. Senhofer durch Erwärmen der symmetrischen Dioxybenzoësäure, $C_6H_3(\overset{1,3}{OH})_2\overset{5}{C}OOH$, mit Schwefelsäure erhalten [2]). Nach dieser Bildungsweise mufs ihm die folgende Constitutionsformel ertheilt werden:



Nach den Erfahrungen von Liebermann und v. Kostanecki über die färbenden Eigenschaften der Oxyanthrachinone [3]) mufs man annehmen, dafs ein Körper von obiger Constitution keine Verwandtschaft zu den metallischen Beizen besitzt, und es mufs dann auch auffallen, die Sulfosäure und Nitrosulfosäure desselben als Wollfarbstoffe patentirt zu finden. Indessen gaben Barth und Senhofer an, dafs das Anthrachryson auf mit Eisensalzen gebeizten Zeugen bräunlich färbt, bei Anwendung von Alaun dagegen eine hübsche rothe Farbe, den Krappfarben ähnlich, aber matter erzielt würde [4]). Nach Liebermann und v. Kostanecki färbt dagegen das Anthrachryson Beizen nicht an [5]).

Eine beträchtliche Anzahl neuer Farbstoffe aus der Reihe der Alizarin-Bordeaux und Cyanine erhielten die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld durch Einführung weiterer Hydroxylgruppen in die Oxyanthrachinone.

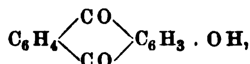
Als Oxydationsmittel diente, wie früher, rauchende Schwefelsäure, oder auch Mangan- bezw. Bleisuperoxyd. Es war indessen schon im vorigen Jahre mitgetheilt worden, dafs auch das Anthrachinon selbst sich durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in höher hydroxylirte Alizarinfarbstoffe überführen läfst; weiter [6]) wurde nun gefunden, dafs auch das Dichloranthracen vom

---

[1]) D. R.-P. 71 964 v. 14. Jan. 1893. — [2]) Liebig's Ann. **164** (1872), 109. — [3]) Jahrb. **1** (1891), 404. — [4]) l. c. S. 115. — [5]) Liebig's Ann. **240** (1887), 252. — [6]) D. R.-P. 68 775 v. 27. Nov. 1890.

Schmelzpunkt 209°, und Dibromanthracen, Schmelzpunkt 221°, sich in analoger Weise in ganz ähnliche Farbstoffe verwandeln lassen, welche mit Thonerde gebeizte Wolle rothviolett, chromgebeizte Wolle violettblau färben. Auch hier entstehen zunächst Schwefelsäureäther als Zwischenproducte, welche beim Erhitzen mit Säuren verseift werden. Aehnliche Farbstoffe wurden auch aus andern Bromderivaten des Anthracens und Anthrachinons, sowie aus dem Anthranol erhalten [1]).

Bezüglich der höheren Hydroxylirung schon hydroxylirter Anthrachinonderivate hatte die genannte Firma in dem Pat. 63693 [2]) darauf hingewiesen, dafs diejenigen Oxyanthrachinone, welche ein OH in o-Stellung zu einer der CO-Gruppen des Anthrachinons enthalten, durch Oxydation in Farbstoffe der Alizarinbordeaux-Gruppe übergeführt werden können. Dem entsprechend läfst sich auch aus dem nichtfärbenden Erythrooxyanthrachinon,



ein beizenfärbender Alizarinfarbstoff darstellen, In gleicher Weise verhält sich das Oxychrysazin, $C_{14}H_5O_2(OH)_3$. Die Färbungen der erhaltenen Producte auf Thonerdebeizen sind violett und bordeaux, auf Chrombeize violettblau und violett [3]). — Ferner wurden auch Anthrarufin, Flavo- und Anthrapurpurin [4]), Anthrachryson [5]), Pentaoxyanthrachinon [6]) und Alizarinpentacyanin [7]), sowie noch eine ganze Anzahl anderer Anthrachinonderivate [8]) zu höher hydroxylirten Producten oxydirt. — Durch Sulfuriren des Alizarinpenta- und -hexacyanins entstehen Wollfarbstoffe von violetten bis grünblauen Farbentönen [9]).

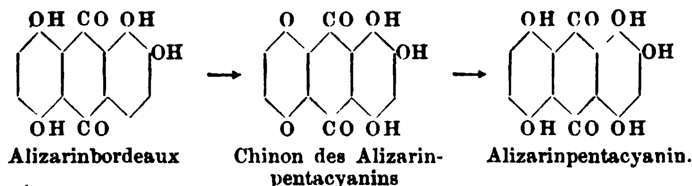
Eine sehr wesentliche Erweiterung erfuhr die Kenntnifs dieser Reactionen durch die Beobachtung, dafs bei der Bildung der Polyoxyanthrachinone eigenthümliche Zwischenproducte entstehen, welche dann auftreten und isolirt werden können, wenn die Oxydation bei relativ niederer Temperatur (20 bis 30°) erfolgt, was z. B. bei Anwendung von Braunstein möglich ist [10]). Die nähere Untersuchung ergab, dafs diese Zwischenproducte als wahre Chinone aufzufassen sind, welche neben der Doppelketongruppe noch eine Chinongruppe im Sinne des Benzochinons enthalten. Sie werden von den Entdeckern als Anthradichinone bezeichnet. Aus dem Alizarinbordeaux entsteht so zunächst das Chinon des Alizarinpenta-

---

[1]) D. R.-P. 69835 v. 26. Febr. 1891. — [2]) Jahrb. 2 (1892), 495. — [3]) D. R.-P. 67063 v. 11. März 1891. — [4]) D. R.-P. 67061 v. 8. Nov. 1890. — [5]) D. R.-P. 68123 v. 3. Dec. 1891. — [6]) D. R.-P. 69013 v. 8. Nov. 1891. — [7]) D. R.-P. 69388 v. 20. Jan. 1892. — [8]) D. R.-P. 69842 v. 23. Jan. 1892; 69933 v. 6. Febr. 1892. — [9]) D. R.-P. 69934 v. 28. Febr. 1892. — [10]) D. R.-P. 66153 v. 21. Febr. 1891; 68114 v. 4. März 1891.

cyanins, welches bei der weiteren Oxydation in die Chinone von zwei isomeren Hexaoxyanthrachinonen übergeht. — Diese Anthradichinone — in der Patentschrift kurz als „Zwischenproducte“ bezeichnet — zeigen alle Eigenschaften der wahren Chinone, vor Allem die leichte Reducirbarkeit durch schweflige Säure zu den entsprechenden Hydrochinonen, den Cyaninen. Letztere können umgekehrt wieder leicht durch Oxydation in die Chinone (Zwischenproducte) übergeführt werden. Unter Umständen kann es technisch von Vortheil sein, zur Darstellung der Chinone den letzteren Weg einzuschlagen. Uebrigens können die Chinone auch in alkalischer Lösung erhalten werden, wobei als Oxydationsmittel schon der Sauerstoff der Luft genügt. — Von den Cyaninen unterscheiden sich die Chinone durch ihre Fähigkeit, sich in reinem kalten Wasser mit violetter Farbe merklich zu lösen; in tinctorieller Hinsicht verhalten sie sich den Cyaninen fast gleich.

Die Bildung und Constitution dieser Körper mufs wohl vorläufig so aufgefafst werden, wie es sich beispielsweise aus den folgenden Formeln ergiebt:



Alizarinbordeaux — Chinon des Alizarinpentacyanins — Alizarinpentacyanin.

Doch liegen exacte Angaben hierüber noch nicht vor.

Die Anthradichinone sind durch die Eigenschaft ausgezeichnet, sich mit Phenolen und Substitutionsproducten derselben zu neuen Verbindungen zu combiniren, welche wieder als beizenfärbende Farbstoffe verwendet werden können[1]). Die Vereinigung erfolgt sehr leicht und erfordert nicht einmal die Isolirung der Chinone. Beispielsweise verfährt man in folgender Weise. 10 kg trockenes Alizarinbordeaux werden in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst und mit 10 kg Braunstein bei niederer Temperatur oxydirt. In die so erhaltene schwefelsaure Lösung des Pentacyaninchinons werden nach und nach 10 kg Salicylsäure eingetragen, indem man die Temperatur nicht über 25° steigen läfst. Die Reaction giebt sich durch die Aenderung der Farbe der schwefelsauren Lösung von Blau in Blaugrün zu erkennen. — Nach etwa 18 Stunden wird die Masse in Wasser gegossen und der ausgefällte Farbstoff nach dem Auswaschen durch Lösen in Natronlauge, Filtriren der alkalischen Lösung und Wiederausfällen durch eine

[1]) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., D. R.-P. 70234 v. 16. April 1891.

Säure gereinigt. — Aus den Chinonen der verschiedenen Cyanine wurden so durch Combination mit einer ganzen Reihe von Phenolen und Phenolsäuren zahlreiche neue Farbstoffe erhalten. Dieselben sind durch charakteristische Färbungen ihrer Lösungen in Alkalien und in concentrirter Schwefelsäure ausgezeichnet. Wolle färben sie mit Thonerdebeize meist violett bis violettblau; auf Chrombeize geben sie vorwiegend grünlichblaue, zum Theil auch rein- oder graublaue Farbentöne.

Auch stickstoffhaltige Derivate der Polyoxyanthrachinone wurden im verflossenen Jahre wieder in gröfserer Anzahl dargestellt. Der Stickstoff wurde wesentlich in drei verschiedenen Formen eingeführt: als Nitrogruppe, als Ammoniak- und als Chinolinrest.

Nitroderivate der Polyoxyanthrachinone wurden schon im allgemeinen Theile dieses Berichtes, S. 436, erwähnt. Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co.[1]) erhielten solche Producte durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Alizarinbordeaux, Alizarinpentacyanin, und die Hexaoxyanthrachinone. Sie sind bemerkenswerther Weise in Wasser leicht löslich, weshalb sie besonders für Druckzwecke empfohlen werden. Auf Thonerdebeizen erzeugen sie röthliche bis blaugraue, auf Chrombeizen grünlichschwarze Töne.

Hier sind auch einige blaue beizenziehende Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon zu erwähnen, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik patentirte[2]). Anknüpfend an ein älteres, bereits erloschenes Patent[3]) wird Di-o-nitroanthrachinon bezw. das rohe, durch Nitriren von Anthrachinon zu erhaltende Product zunächst durch rauchende Schwefelsäure in einen wasserlöslichen Farbstoff übergeführt, und dieser dann mit Schwefelsäure auf 130° erhitzt. Es entsteht so ein wasserunlöslicher, stickstoff- und schwefelfreier Farbstoff, welcher als solcher, oder nach Ueberführung in ein Alkalisalz zum Färben und Drucken verwendet werden kann. Er löst sich in Alkohol und in Eisessig mit rother Farbe und gelber Fluorescenz, in Natronlauge mit blauer, in concentrirter Schwefelsäure mit violettblauer Farbe und braunrother Fluorescenz. Unter etwas abgeänderten Bedingungen wird ein etwas grüneres Product gebildet, welches Stickstoff und Schwefel enthält. — Die nach diesem Verfahren erhaltenen Farbstoffe werden als Anthracenblau[4]) bezeichnet.

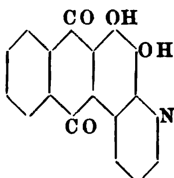
Ueber Amidokörper dieser Reihe, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die Schwefelsäureäther der Polyoxyanthrachinone entstehen, wurde schon im vorigen Jahre berichtet[5]). Die Reaction

---

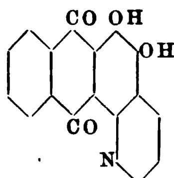
[1]) D. R.-P. 70782 v. 27. Oct. 1891. — [2]) D. R.-P. 67102 v. 5. Nov. 1891; 71435 v. 2. Juni 1892. — [3]) D. R.-P. 6526 v. 16. Juli 1878. — [4]) Jahrb. 2 (1892), 496. — [5]) Ibid.

ist inzwischen auch auf andere Körper der Gruppe ausgedehnt worden [1]). Aus dem Schwefelsäureäther des Hexaoxyanthrachinons des Patentes 64418 (s. o.) wird so ein Farbstoff erhalten, welcher Thonerdebeizen violett, Chrombeizen rein blau anfärbt. — Auch die oben besprochenen Anthradichinone werden durch Ammoniak beim Erwärmen auf 50 bis 100° in ähnliche Farbstoffe übergeführt [2]). Aus den Chinonen des Alizarinpentacyanins, des Hexacyanins und des Alizarinhexaoxyanthrachinons erhält man so verschiedene, einander sehr ähnliche Farbstoffe — vielleicht Chinonimide —, welche auf chromgebeizter Wolle grünblaue Töne erzeugen [3]).

Im Anschluſs an das im vorigen Jahre besprochene Patent Nr. 62703 [4]) haben die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. das β-Amidoalizarin mit Formaldehyd condensirt, und erhielten so einen blauen, in heiſsem Wasser löslichen Farbstoff [5]). Dieselbe Firma erhielt durch Erhitzen von α-Amidoalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure am besten unter Zusatz von Nitrobenzol oder α-Nitroalizarin das entsprechende Alizarinchinolin [6]). Dasselbe liefert mit Chrombeizen auf Wolle und Baumwolle ein Grün; in Form seiner leicht löslichen Bisulfitverbindung eignet sich der Farbstoff auch zum Druck. — Das neue Product muſs wohl als ein Isomeres des aus β-Amido- bezw. β-Nitroalizarin entstehenden Alizarinblaus angesehen werden:



Alizarinblau, β-Alizarinchinolin



α-Alizarinchinolin [7]).

In analoger Weise wurden die α-Nitro- bezw. α-Amidoverbindungen des Anthra- und Flavopurpurins — beides sind Oxyalizarine von der Formel $C_6H_3 . OH<\substack{CO\\CO}>C_6H_2(OH)_2$ — in grün färbende α-Chinolinverbindungen übergeführt [8]). Auch diese werden in Form der leicht löslichen Bisulfitverbindungen angewendet. Sie geben klarere Farbentöne als das α-Alizarinchinolin.

---

1) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., D. R.-P. 66917 v. 13. Nov. 1892. — 2) Id. D. R.-P. 68112 v. 27. Febr. 1891. — 3) Zahlreiche, weitere hierher gehörige Farbstoffe sind in dem D. R.-P. 72204 v. 16. April 1891 beschrieben. — 4) Jahrb. 2 (1892), 496. — 5) D. R.-P. 68649 v. 23. Mai 1891. — 6) D. R.-P. 67470 v. 6. März 1892. — 7) Siehe H. Caro, Liebig's Ann. 201 (1880), 353. — 8) D. R.-P. 70665 v. 19. Juli 1892.

Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[1]) haben die im vorigen Jahre[2]) erwähnten Chinolinderivate des Alizarinbordeaux, sowie des Hexaoxyanthrachinons durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, oder auch durch Einblasen von Luft in alkalischer Lösung in Anthradichinone (s. o. S. 504) übergeführt, und diese durch schweflige Säure, oder auch durch bloſses Erhitzen mit Wasser, bezw. verdünnten Säuren in die zugehörigen Hydrochinone umgewandelt. Die oxydirten Alizarinblau lassen sich, ebenso wie die stickstofffreien Oxyanthradichinone (s. S. 505) mit Phenolen zu neuen Farbstoffen condensiren, welche chromgebeizte Wolle echt in blaugrauen oder grüngrauen Tönen färben[3]).

Indigo.

Ueber die Gewinnung des Indigos in Westafrika berichtet Dyer and Cal. Print[4]). In einem irdenen Gefäſse von etwa 66 Liter Inhalt wird ein Extract der Blätter gemacht, indem man sie einweicht und der Gährung überläſst. Durch Uebergieſsen in einen Flaschenkürbis oder ein anderes Gefäſs aus einer Höhe von zwei bis drei Fuſs kommt die Lösung mit der Luft in Berührung. Der Indigo scheidet sich ab, und wenn aller Farbstoff (fecutae) sich zu Boden gesetzt hat, wird die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen. Der pulverförmige Niederschlag wird sodann mit etwas Gummi angeteigt und zu kleinen Kugeln, Kegeln u. s. w. geballt. — Ueber das Färben siehe in dem Capitel „chemische Technologie der Spinnfasern.“

Herr G. Bierbaum in Braunschweig stellte dem Referenten einige Proben des ersten Indigos zur Verfügung, welcher auf deutschem Boden in Afrika geerntet wurde. Derselbe verfärbt sich nach Angabe des Herrn Bierbaum bisher nicht gut; sei es, daſs sich der Boden für den aus Ostindien bezogenen Samen nicht eignet, oder daſs die Pflanze nicht richtig behandelt wurde. Man hat jetzt dort Hindus kommen lassen, die seit 20 Jahren auf Indigo-Factoreien arbeiteten, und hofft dadurch zu besseren Resultaten zu gelangen.

Nach einer Mittheilung des Patent- und techn. Büreaus von Richard Lüders in Görlitz[5]) kann der Farbstoff aus dem Safte der Indigopflanzen schneller und in reinerem Zustande als bisher auf elektrischem Wege abgeschieden werden. Es sollen ein-

---

[1]) D. R.-P. 68113 v. 27. Febr. 1891. — [2]) Jahrb. 2 (1892), 497. — [3]) D. R.-P. 71306 v. 3. Juli 1891. — [4]) A. Lehne's Färberztg. 1892/93, S. 344. — [5]) Ibid. S. 382.

fach die mit Anodenplatten versehenen Poldrähte in die Kufe geleitet werden, woran die Frage geknüpft wird, ob nicht unter solchen Umständen die Indigogewinnung aus dem Waid wieder lohnend werden könnte.

Nach Eugen Fischer[1]) kann die Bisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons:



$$C_6H_4.NO_2.CH(OH)CH_2.CO.CH_3 + NaHSO_3,$$

zur Erzeugung von Indigo auf dem Gewebe dienen, da es durch kaustische Alkalien unter Bildung von Indigblau zerlegt wird. Das Product wird unter dem Namen Indigosalz von der Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. als farblose Paste in den Handel gebracht[2]). Es wird abzuwarten sein, ob seine Anwendung einen dauernderen Erfolg im Kattundruck zu erzielen vermag, als das Propiolsäureverfahren.

K. Heumann und F. Bachofen[3]) haben das Verhalten des Indigos beim Schmelzen mit Kali untersucht. Nach einer älteren Angabe von Gerhardt sollte dabei Indigweifs entstehen; die Verfasser haben aber den Nachweis geführt, dafs dabei nicht dieser Körper, sondern Indoxyl gebildet wird.

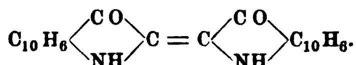
Wie vor zwei Jahren berichtet, kann durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Phenylglycin, $C_6H_5.NH.CH_2.COOH$, Indigblausulfosäure erhalten werden[4]). In ähnlicher Weise kann man nach den Angaben der Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[5]), vom Methyl- und Aethylphenylglycin ausgehend, zu alkylirten Indigosulfosäuren gelangen, welche die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzen, Wolle mit blaugrünem Tone anzufärben. Wie bei den analogen Reactionen, welche vom Glycocoll zum Indigblau, bezw. dessen Sulfosäuren führen, entsteht auch hier zunächst ein farbloser Körper, welcher erst nachträglich durch den Luftsauerstoff in den Farbstoff übergeführt wird.

In ähnlicher Weise, wie aus dem Phenylglycin, kann man nach H. Wichelhaus[6]) auch das α- und β-Naphtylglycocoll in Körper der Indigoreihe überführen. Jedoch läfst sich der Phenylglycinprocefs nicht unverändert in die Naphtalinreihe übertragen. Man gelangt aber zum Ziel, wenn man die Naphtylglycine gewissermafsen in statu nascendi verwendet, wie sie aus der Umsetzung von α- bezw. β-Naphtylamin mit Chloressigsäure unter Mitwirkung von wasserfreiem Natriumacetat hervorgehen. Das so

---

[1]) Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, Sitzung v. 12. Juli 1893. Lehne's Färberztg. 1892/93, S. 397. — [2]) Näheres darüber ibid. 1893/94, S. 1 u. Musterbeilage Nr. 1. — [3]) Ber. 26 (1893), 225. — [4]) Jahrb. 1 (1891), 496; D. R.-P. 63218 v. 9. Dec. 1890. — [5]) D. R.-P. 68372 v. 18. Jan. 1891. — [6]) Ber. 26 (1893), 2547; D. R.-P. 69636 v. 6. März 1892.

erhaltene Reactionsproduct wird unmittelbar, ohne Isolirung der Glycine, mit Kali oder Natron verschmolzen. α- und β-Naphtalinindigo sind grüne, in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem Indigblau ähnliche Farbstoffe. Sie können als Küpe, oder nach Ueberführung in die Sulfosäuren zum Färben benutzt werden. Der α-Naphtalinindigo färbt bläulichgrün, die β-Verbindung grün. Die Constitution entspricht der des gewöhnlichen Indigblaus:



Sehr wahrscheinlich nehmen die CO- und die NH-Gruppe im α-Naphtalinindigo die Stellung NH(1) CO(2) ein, im β-Naphtalinindigo die Stellung CO(1) NH(2).

Farbstoffe unbekannter Constitution.

J. Herzig[1]) untersuchte das Methylbrasilin und fand, entgegen den Angaben von C. Schall und C. Dralle[2]), dafs es nicht eine Tetra-, sondern eine Trimethylverbindung, $C_{16}H_{11}O_5(CH_3)_3$, ist. Nach einer späteren Mittheilung von C. Schall[3]) entsteht in der That der Trimethyläther in erster Linie; derselbe enthält aber noch eine OH-Gruppe und läfst sich weiter in den sehr ähnlichen Tetramethyläther überführen. Auch ein Di- und ein Monomethylbrasilin wurden dargestellt und einige Umsetzungen des Brasilins studirt. Bemerkenswerth ist besonders der Umstand, dafs von den vier OH-Gruppen, welche in demselben nachgewiesen wurden, eine sich schwerer methylirt, als die drei anderen.

J. Herzig hat ferner gemeinsam mit Th. v. Smoluchowski[4]) seine Arbeiten über Quercitrin und Quercetin[5]) fortgesetzt. Der erstere Körper, das Glycosid der Quercitronrinde, besitzt eine Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_{21}H_{22}O_{12}$, und seine hydrolytische Spaltung wird in folgendem Sinne formulirt:



$$\underset{\text{Quercitrin}}{C_{21}H_{22}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Rhamnose (i-Dulcit).}}{C_6H_{14}O_6}$$

In naher Beziehung zum Quercetin steht nach diesen Untersuchungen das Fisetin, der Farbstoff des Fisetholzes, welcher in diesem in Form eines Glycosides, des Fustins, enthalten ist. Das Fisetin wurde vor mehreren Jahren von J. Schmidt[6]), dann von Herzig[7]) untersucht. Letzterer stellte für dasselbe die Formel

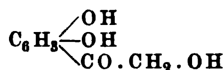
[1]) Monatsh. f. Chem. 14, 56. — [2]) Jahrb. 2 (1892), 498. — [3]) Ber. 27 (1894), 524. — [4]) Monatsh. f. Chem. 14, 39, 53. — [5]) Jahrb. 1 (1891), 493; s. auch oben S. 492 und 496. — [6]) Ber. 19 (1886), 1734. — [7]) l. c.

$C_{15}H_{10}O_6 = C_{15}H_6O_2(OH)_4$ auf, wonach das Quercetin, $C_{15}H_{10}O_7$, als Oxyfisetin erscheint. Durch alkoholisches Kali wird es in seinen Aethylderivaten gespalten im Sinne der Gleichung:



$$\underset{\text{Fisetin}}{C_{15}H_{10}O_6} + 2H_2O = \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_6H_3(OH)_2COOH} + \underset{\text{Fisetol.}}{C_8H_8O_4}$$

Letzteres enthält drei OH-Gruppen; durch die Kalischmelze seines Aethyläthers wurde es als ein Resorcinderivat charakterisirt. Die weitere Untersuchung ergab, dafs es eine CO-Gruppe enthält, da die Alkylfisetole mit Phenylhydrazin reagiren, und als wahrscheinlichste Formel für das Fisetol wird schliefslich die folgende angenommen:



$$C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\CO.CH_2.OH\end{cases}$$

Ein als Farbholz neu entdecktes Material ist nach einem Patente von E. Schweich und E. Bucher[1]) das Kernholz des Baumes Prosopis dulcis, welcher gewöhnlich Cashaw-tree oder Mesquite genannt wird und allgemein in den Tropen wächst, besonders in einer Zone, die sich von Californien nach Westindien und Brasilien erstreckt. Das darin enthaltene Prosopin giebt mit Kupfer- und Chrombeizen ein rothstichiges Braun, mit Zinnbeizen ein gelbliches Braun, welchen beiden bedeutende Säureechtheit nachgerühmt wird. Aus dem Holze wird nach den gewöhnlichen Methoden ein Prosopinextract gewonnen, welcher mit dem Vierfachen an Blauholzextract auf Chrombeize ein tiefes Kohlschwarz erzeugt. — Die Färbungen des Prosopins werden für Filz- und Wollfärberei empfohlen.

Unter dem Namen Catechin wird von A. Reyscher ein neues Product in den Handel gebracht, welches in analoger Weise wie der Catechu zur Erzeugung brauner Färbungen auf Baumwolle benutzt wird[2]). Ob es aus dem Catechu dargestellt wird, ist aus den gemachten Angaben nicht ersichtlich, doch ist dies wohl zu vermuthen.

Nach Mittheilung des Patent- und technischen Büreaus von Richard Lüders in Görlitz[3]) kann man aus dem Holze der Rofskastanie einen schönen violetten Farbstoff gewinnen. Derselbe scheint nicht fertig darin gebildet zu sein, sondern erst durch einen Oxydationsprocefs in alkalischer Lösung zu entstehen. Mit der Lösung desselben wird Wolle oder Leinen durchtränkt und darauf mit Alaunlösung behandelt, wodurch sich die violette Farbe auf der Faser entwickelt.

---

[1]) D. R.-P. 66112 v. 19. Nov. 1891. — [2]) A. Lehne's Färberztg. 1892/93. S. 393. — [3]) Ibid. S. 382.

Nach M. Lehmann[1]) läfst sich der in der Queensland-Bohne enthaltene braune Farbstoff mit Natronlauge ausziehen, und aus dieser Lösung durch Säuren wieder abscheiden. Er findet in der Garn- und Zeugfärberei Verwendung.

Aus den unterirdischen Knollen von Drosera Whittakeri hat E. Rennie[2]) vor einiger Zeit einen in rothen Plättchen krystallisirenden, in Alkalien mit violettrother Farbe löslichen Farbstoff isolirt, dem er die Formel $C_{11}H_8O_5$ ertheilte, und in welchem er ein Trioxymethylnaphtochinon vermuthete. Aus den Mutterlaugen des ersten Körpers wurden gelbrothe Nadeln erhalten, die sich in Alkalien mit tiefrother Farbe lösen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{11}H_8O_4$. Neuerdings hat der Genannte beide Körper weiter untersucht und einige Derivate derselben beschrieben[3]).

Unter dem Namen Kamala kommt in Indien ein gelber Farbstoff vor, welcher dort zum Färben der Seide verwandt wird und aufserdem als Bandwurmmittel dient. Er stammt von einer als „Mallotus Phillipensis“ oder „Rottlera tinctoria“ bezeichneten Pflanze. Aus diesem Producte isolirte Anderson vor nahezu 40 Jahren[4]) eine in seidenglänzenden Krystallen anschiefsende, in Alkalien mit tiefrother Farbe lösliche Substanz, welche den Namen Rottlerin oder Mallotoxin erhielt. Dieser Körper wurde in neuerer Zeit von A. G. und W. H. Perkin jun.[5]), sowie von L. Jawein[6]) untersucht. A. G. Perkin hat nun weitere Mittheilungen über die Bestandtheile der Kamala gemacht[7]). Er ertheilt dem Rottlerin, in Uebereinstimmung mit Jawein, die Formel $C_{11}H_{10}O_3$ und erhielt daraus ein Diacetylrottlerin. Durch Schmelzen mit Kali giebt das Rottlerin Benzoësäure, Essigsäure und eine amorphe Substanz. Einige andere Derivate gestatten noch keinen Schlufs auf die Constitution der Verbindung. — Aufser dem Rottlerin wurde aus der Kamala noch ein dem Rottlerin ähnliches i-Rottlerin, ein Harz und ein Zucker gewonnen.

Im Anschlufs an diese Mittheilungen über Pflanzenfarbstoffe ist kurz noch über einige Vorschläge zur Reinigung von Gerb- und Farbextracten zu berichten. E. Roy[8]) will die in solchen Producten vorkommenden Metalloxyde (herrührend von den Gefäfsen) durch Ferro- oder Ferricyanate niederschlagen. — E. Fontenilles und Desormeaux[9]) reinigen und entfärben tanninhaltige Flüssigkeiten mittelst Oxalsäure. — A. Fölsing[10]) patentirte ein Verfahren zum Klären bezw. Entharzen von Farbholzextracten mittelst des elektrischen Stromes. Die auf gewöhnlichem Wege her-

[1]) D. R.-P. 70682 v. 4. Dec. 1892. — [2]) Journ. chem. soc. 1887, 1, 371. — [3]) Ibid. 1893, 1, 1083. — [4]) Jahresber. d. Chem. 1855, S. 669. — [5]) Ber. 19 (1886), 3109. — [6]) Ibid. 20 (1887), 182. — [7]) Journ. chem. soc. 1893, 1. 975. — [8]) D. R.-P. 71638 v. 1. Febr. 1893. — [9]) D. R.-P. 71777 v. 22. Dec. 1892. — [10]) D. R.-P. 69055 v. 11. Sept. 1892.

gestellte wässerige Lösung wird in der Stärke von 3° B. bei 80° zwischen Nickelinelektroden 1/2 Stunde lang einem Strome von 10 Ampère 85 Volt. ausgesetzt. Das Harz scheidet sich in Flocken aus. Man läfst die Flüssigkeit behufs Abkühlung auf 17° über einen Oberflächenkühlapparat laufen, filtrirt durch eine Filterpresse und dampft im Vacuum auf 25° B. ein.

An dieser Stelle mufs einstweilen auch eine ganze Reihe von Farbstoffen kurz erwähnt werden, welche A. Trillat[1]) durch Vereinigung von Formaldehyd mit complicirten Amidokörpern erhalten hat. Es entsteht so aus Rosanilin ein reines, aber lichtunbeständiges Violett; aus Rosanilinsulfosäure ein etwas beständigeres Violett; aus Safranin ein beständiger Farbstoff, dem Verf. die Formel $CH_2{=}C_6H_3N_2Cl(C_6H_4)_2N{=}CH_2$ zuschreibt; aus Phosphin eine rothgelbe Base, $C_{19}H_{11}N_3(CH_2)_3$; aus α- oder β-Amidoalizarin etwas violettstichiger färbende Producte; aus Chrysoidin ein ungebeizte Baumwolle ziegelroth färbender Körper; aus Congo eine gelbe Substanz, welche dieselben färbenden Eigenschaften besitzt, wie das Ausgangsmaterial. — Die Constitution aller dieser Körper mufs vorläufig als unbekannt bezeichnet werden.

[1]) Compt. rend. **116**, 1382.

Chemische Technologie der Spinnfasern.

Von

Richard Meyer.

Literatur. Am Schlusse des Jahres 1893 erschien die erste Lieferung eines neuen Werkes: Handbuch der Färberei der Gespinnstfasern von Dr. Edmund Knecht, Christopher Rawson und Dr. Richard Löwenthal (Berlin, W. und S. Löwenthal). Der erstgenannte der drei Verfasser ist den Chemikern besonders durch seine trefflichen Untersuchungen über die Theorie des Färbens[1]) bekannt, aufserdem hat er sich durch die deutsche Bearbeitung von J. J. Hummel's Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern, welche bereits in zweiter Auflage erschien[2]), verdient gemacht. Während das letztgenannte Werk einen kurzen Leitfaden von gegen 400 Seiten darstellt, ist das jetzt erscheinende auf gröfseren Umfang berechnet: es soll in 10 Lieferungen zu 2 Mk. beendet sein; die erste umfafst 112 Seiten in grofs Octav. In derselben werden zuerst die allgemeinen, die Färberei betreffenden Fragen erörtert, darauf das Wasser hinsichtlich seiner Verwendung in der Färberei, und endlich die Naturgeschichte der Textilfasern behandelt. Letztere ist noch nicht ganz zum Abschlusse gelangt.

Einen Deutschen Färberkalender giebt Dr. A. Ganswindt heraus (Verl. Georg D. W. Callwey in München). — Von demselben Verfasser erscheint ein gröfseres Lehrbuch der Baumwollengarnfärberei (München, Callwey), von welchem eben die vierte Abtheilung vorliegt, welche die Gerbstoffe in ihrer Anwendung als Beizen behandelt.

Für die Geschichte der Färberei ist von Interesse eine Abhandlung von Edm. v. Lippmann über die chemischen Kenntnisse des Plinius[3]). Aufser den ohnedies allgemeiner

---

[1]) Jahrb. 2 (1892), 508 ff. — [2]) Berlin, Jul. Springer. — [3]) Mittheil. aus dem Osterlande, Altenburg 1892, S. 370.

bekannten Thatsachen, erfahren wir aus derselben, dafs der Indigo damals mit Kreide und Mais verfälscht wurde, und dafs die Scharlachbeere, die Frucht der Kermeseiche (Quercus coccifera) mit Vorliebe zum Färben der Kaisermäntel benutzt wurde. Sie gedieh besonders in Spanien (wie auch noch jetzt), woselbst arme Leute zuweilen die Hälfte ihrer Abgaben in Form dieser eingesammelten Beeren entrichteten. — Die ägyptische Beizenfärberei, welche im Princip vollständig mit den noch heute angewendeten Methoden übereinstimmt, ist nach Plinius schon in anderen neueren Werken beschrieben worden[1]).

Im Anschlufs hieran ist eine Mittheilung von E. Schunck[2]) zu erwähnen, welcher einige Zeugproben aus einem Grabe von Garob in Unterägypten untersuchte. Dieselben sollen aus der Zeit von 400 bis 500 v. Chr. stammen. Die Stoffe bestanden zum gröfsten Theil aus Wolle und enthielten nur wenig Leinenfäden. Von Farbstoffen wurden Indigo und Alizarin sicher nachgewiesen, daneben ein gelber Beizenfarbstoff; als Beizen Thonerde und Eisen.

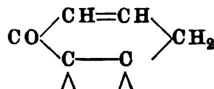
Die Spinnfasern.

Die chemische Natur der pflanzlichen Faserstoffe ist seit einer Reihe von Jahren von C. F. Crofs und E. J. Bevan zum Gegenstande eingehender Studien gemacht worden. Bekanntlich findet sich die Cellulose in den Pflanzenfasern verbunden mit einer eigenthümlichen, als Lignin bezeichneten Substanz; je nachdem gröfsere oder geringere Mengen derselben vorhanden sind, erscheinen die Eigenschaften der Cellulose mehr oder weniger verändert. Unter Anderem zeigt sich dies in dem Verhalten der Fasern gegen basische Farbstoffe, mit welchen sich das Lingnin ähnlich den thierischen Fasern vereinigt, während die Cellulose keine Verwandtschaft zu den genannten Farbstoffen besitzt. Die Jute verhält sich in dieser Hinsicht den thierischen Fasern anolog; nach den Untersuchungen von Crofs und Bevan besteht dieselbe ganz aus Lignin (diese Substanz ist von den Genannten, weil sie namentlich einen Bestandtheil der Bastfasern ausmacht, auch als Bastose bezeichnet worden). Im vergangenen Jahre haben nun Crofs und Bevan ihre Untersuchungen in Gemeinschaft mit C. Beadle fortgesetzt[3]). Während die pflanzlichen Fasern von starken Säuren leicht zerstört werden, besitzen sie bekanntlich eine bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen

---

[1]) Siehe z. B. O. N. Witt, Chemische Technologie der Gespinnstfasern (Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn), S. 10. — [2]) Lehne's Färberztg. 1892 bis 1893, S. 188 nach Chem. News. — [3]) Ber. 26 (1893), 1090, 2520; D. R.-P. 70999 v. 13. Jan. 1893.

Alkalien. Zugleich können sie sich mit den starken Basen zu eigenthümlichen „Alkalicellulosen" vereinigen. Diese Reaction ist schon 1859 von John Mercer entdeckt worden; sie hat in Form des sogenannten Mercerisirens eine gewisse technische Anwendung gefunden, da durch sie die Baumwollfaser eine bedeutende Festigkeit, sowie eine gröfsere Aufnahmefähigkeit für Beizen und Farbstoffe erlangt. — Crofs, Bevan und Beadle haben nun gefunden, dafs diese Alkalicellulosen bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelkohlenstoff reagiren, unter Bildung löslicher Verbindungen. Die Constitution derselben drücken sie durch die allgemeine Formel $CS<^{OX}_{SNa}$ aus, in welcher X den Rest eines Alkalicellulosemoleküls bedeutet. Die neuen Verbindungen wären hiernach als Natriumsalze von Alkalicellulose-Xanthogensäuren zu bezeichnen. Ihre Lösungen geben mit Quecksilber-, Zink- und Bleisalzen gelbe bis rothgelbe Niederschläge; durch Jodlösung werden sie gefällt unter Bildung jodfreier Disulfide. — Ferner haben die Genannten umfassende Abbauversuche angestellt, welche sie zu der Ansicht geführt haben, dafs in der Jutefaser, dem einfachsten Typus der Verholzung, eine „Keto-R-Hexengruppe"



mit der normalen Cellulose der Faser durch eine Reihe von oxydirten und condensirten Abkömmlingen verknüpft ist, welche in ihrer constitutionellen Beschaffenheit einerseits mit der Cellulose, andererseits mit dem R-Hexenbestandtheile in solcher Beziehung stehen, dafs dadurch die Annahme einer Reihe von Uebergängen aus dem einen äufsersten Gliede zum andern nahe gelegt wird. Den Nichtcellulose-Bestandtheil der Jute bezeichnen die Verfasser als Lignon und ertheilen ihm die empirische Formel $C_{19}H_{22}O_9$; sie haben in demselben die Anwesenheit von zwei Methoxylgruppen nachgewiesen, wonach die obige Formel in $C_{17}H_{16}O_7(OCH_3)_2$ weiter aufzulösen ist. — Den nicht celluloseartigen Bestandtheil des Holzes formuliren sie $C_{24}H_{24}O_{10}(OCH_3)_2$. — Näher auf den Inhalt dieser Abhandlungen einzugehen, ist hier nicht möglich, um so mehr, als die gezogenen Schlüsse wohl noch sehr der Klärung und weiteren Begründung bedürfen.

Ueber Oxycellulose ist in der letzten Zeit auch von anderen Seiten gearbeitet worden. Im Jahre 1849 stellte Sacc und bald darauf Porter durch Behandlung von Fichtenholz mit Salpetersäure eine gallertartige Substanz dar, welche zuerst für Pectinsäure gehalten wurde, sich aber bald als von dieser verschieden erwies. 1883 haben Crofs und Bevan eine Reihe von Versuchen über

Oxydation der Cellulose angestellt. J. B. Lindsey und B. Tollens[1]) haben vor einigen Jahren die Oxydation des Tannenholzes in der von Sacc angegebenen Weise wiederholt und bestätigt, dafs die sogenannte „Holzpectinsubstanz" nicht zu den eigentlichen Pectinstoffen zu rechnen ist. Sie steht der Cellulose noch sehr nahe; die neuesten Analysen von E. R. Flint und B. Tollens[2]) führen zu der Formel $C_{36}H_{60}O_{33} = 6\ C_6H_{10}O_5 + O_3$. Methoxylgruppen enthält die Substanz nicht.

Die durch Einwirkung von Chlorkalk auf Cellulose zuerst von G. Witz[3]) erhaltene Oxycellulose wurde von A. Nastjukow[4]) untersucht. Danach ist sie ein Gemenge von Oxycellulose mit unveränderter Cellulose, aus welchem es nicht gelang, die erstere zu isoliren. — Nach Beobachtungen von K. O. Weber wird die Baumwolle durch alkalische Bäder bei Zutritt der Luft energisch angegriffen, was wohl auch auf eine Bildung von Oxycellulose zurückzuführen sein dürfte, und für die Bleicherei und Färberei zu beachten ist. — Hier sei auch eine Beobachtung von L. Vignon[5]) angeschlossen, welcher fand, dafs gebleichte Baumwolle Sublimatlösungen Quecksilber entzieht. Verfasser nimmt an, dafs die Faser den Sublimat zerlegt, und führt diese Fähigkeit auf die Anwesenheit von Oxycellulose in der gebleichten Baumwolle zurück.

E. Nickel[6]) beschrieb Farbenreactionen von Lignin mit Hydrazinsulfat und Phenylhydrazin, welche sich demnach den bisher bekannten und zum Nachweis der Holzsubstanz benutzten Reactionen mit Anilin- oder Naphtylaminsalzen und mit Phloroglucin-Salzsäure anschliefsen.

Crofs und Bevan[7]) fanden, dafs die Jutefaser verdünnte Lösungen von Ferricyankalium erschöpft und sich dabei blau färbt.

In einer gewissen Beziehung zu den eben besprochenen Oxydationsvorgängen steht die seit Jahren discutirte Frage, ob Baumwolle der Selbstentzündung fähig ist.

F. Cohn[8]) verneint diese Frage auf Grund exacter Versuche für die reine Baumwolle, welche weder trocken noch feucht die geringste spontane Temperaturerhöhung zeigte. Wohl aber wurde an der schmutzigen und fettigen Baumwolle, wie sie aus dem Wolfe der Spinnereien hervorgeht, lebhafte Wärmeentwickelung constatirt, sobald dieselbe befeuchtet wurde. Es spielt sich dabei ein durch Mikrococcen veranlafster Gährungsvorgang ab, durch welchen Trimethyamin entwickelt wird.

---

[1]) Liebig's Ann. 267 (1891), 366. — [2]) Ibid. 272 (1893), 288. — [3]) Jahrbuch 2 (1893), 502. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1892, 1, 256. — [5]) Compt. rend. 116, 517, 645. — [6]) Chem.-Ztg. 17, 1209, 1243. — [7]) Chem. News 66, 40. — [8]) Ber. d. deutsch. botan. Gesellsch. 11 (1893), 66; Naturwissensch. Rundschau 9, 118. Siehe auch Kraut, Chem.-Ztg. 17, 1388.

A. Mitscherlich[1]) sucht aus Holz spinnbare Fasern zu gewinnen. Der Procefs ist ein wesentlich mechanisch-maschineller; doch wurde es zweckmäfsig befunden, das Holz vor seiner Bearbeitung in den Zerkleinerungsapparaten mit einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur zu behandeln. Hierdurch soll eine hellere Farbe des Holzes und zugleich ein Aufweichen der incrustirenden Substanz erreicht werden.

In verschiedener Richtung wurden Versuche gemacht, die Herstellung der Sulfitcellulose ökonomischer zu gestalten. Einerseits war man bestrebt, die einmal gebrauchte schweflige Säure wieder zu gewinnen und sie von Neuem zu verwenden[2]); andererseits suchte man aus den Ablaugen der Kocher Kleb- und Gerbmaterialien zu gewinnen[3]). — Die bei der Darstellung von Natroncellulose aus Espartogras, Stroh, Holz u. s. w. abfallende alkalische Lauge enthält nach W. H. Higgin[4]) essigsaures Natrium, welches durch Abdampfen, Erhitzen auf 400° und Auslaugen gewonnen werden soll.

W. E. Stone und W. H. Test[5]) wiesen in den Laugen, welche beim Kochen des Strohes mit Aetzkalk, behufs Anwendung in der Papierfabrikation, abfallen, Xylose nach.

Als Lösungsmittel für Seide, um diese neben Wolle und Baumwolle quantitativ zu bestimmen, empfiehlt T. W. Richardson[6]) eine Auflösung von Nickeloxyd in Ammoniak.

Ueber künstliche Seide[7]) machte H. Silbermann ausführliche Mittheilungen[8]). Aufser nach dem im vorigen Jahre besprochenen Verfahren von Chardonnet wird dieses Product auch von Vivier und Lehner erzeugt. Ersterer benutzt eine Lösung von Nitrocellulose in Eisessig; Letzterer vermischt eine Lösung von Nitrocellulose in Aether-Holzgeist mit einer solchen von gereinigten Seidenabfällen in Eisessig. Die Herstellung der Fäden ist bei allen im Wesentlichen die im vorigen Berichte beschriebene. Den künstlichen Producten wird von den Betheiligten ein lebhaftes Interesse entgegengebracht; obwohl die Eigenschaften, insbesondere die Festigkeit derjenigen der natürlichen Seide bedeutend nachsteht.

Ueber das Verhalten gegen Farbstoffe liegen bisher nur spärliche Angaben vor. Doch bringt die Färberzeitung[9]) eine Probe künstlicher Seide in Naphtylviolett gefärbt, neben derselben Ausfärbung auf natürlicher Seide, welche einen qualitativ nicht ungünstigen Eindruck macht.

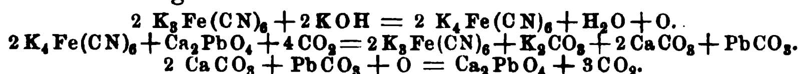
---

1) D. R.-P. 60653 v. 1. Febr. 1890; 68600 v. 8. Juni 1892; 69217 v. 9. Juni 1891. — 2) Maschinenbauanstalt Golzern, D. R.-P. 69892 v. 22. Jan. 1893; A. Sülzer, D. R.-P. 71048 v. 21. Febr. 1893. — 3) A. Mitscherlich, D. R.-P. 72161 v. 7. Aug. 1891; 72362 v. 21. Oct. 1891. — 4) D. R.-P. 69786 v. 8. Mai 1892. — 5) Amer. Chem. Journ. 15, 195. — 6) Journ. Soc. Chem. Ind. 12, 426. — 7) Jahrb. 2 (1892), 503. — 8) Lehne's Färberztg. 1892 bis 1893, S. 315. — 9) Musterbeilage Nr. 21, Text S. 321.

Die Einwirkung des Dampfes auf Baumwolle und Wolle wurde von A. Scheurer[1]) einem exacten Studium unterworfen. Es zeigte sich, dafs Wolle durch das Dämpfen etwa siebenmal so stark geschwächt wird, als die Baumwolle.

Reinigung der Spinnfasern.

Von Kafsner[2]) ist ein neues Bleichverfahren in Vorschlag gebracht worden, welches auf der oxydirenden Wirkung alkalischer Ferricyankaliumlösungen beruht. Die dabei entstehenden Ferrocyanate sollen durch Calciumplumbat und Kohlensäure (Rauchgase) wieder in Ferricyanate übergeführt und so regenerirt werden. Der dadurch gebildete Niederschlag von Calcium- und Bleicarbonat wird durch Glühen an der Luft wieder in Calciumplumbat umgewandelt. Die Reactionen dieses interessanten Kreisprocesses finden in folgenden Gleichnungen ihren Ausdruck:



$$2\ K_3Fe(CN)_6 + 2\,KOH = 2\ K_4Fe(CN)_6 + H_2O + O.$$
$$2\,K_4Fe(CN)_6 + Ca_2PbO_4 + 4\,CO_2 = 2\,K_3Fe(CN)_6 + K_2CO_3 + 2\,CaCO_3 + PbCO_3.$$
$$2\ CaCO_3 + PbCO_3 + O = Ca_2PbO_4 + 3\,CO_2.$$

Es ist also schliefslich der Sauerstoff der Luft, welcher für den Bleichprocefs verbraucht wird. — Ueber praktische Erfolge des Verfahrens liegen bisher noch keine Angaben vor.

Färberei und Zeugdruck.

Allgemeines.

Wie im vorjährigen Berichte dargelegt, ist in der letzten Zeit die Theorie des Färbens vielfach Gegenstand der Discussion gewesen, wobei es sich wesentlich darum handelte, ob das Färben als ein mechanischer oder ein chemischer Procefs zu betrachten sei.

Das verflossene Jahr brachte wieder mehrere Beiträge zur Beurtheilung dieser Frage. Unter ihnen beansprucht ohne Zweifel eine Abhandlung von Edm. Knecht[3]) das gröfste Interesse. Der Verfasser geht von der allbekannten Thatsache aus, dafs ein Tropfen einer verdünnten wässerigen Lösung von Fuchsin oder einem anderen basischen Theerfarbstoff auf Filtrirpapier einen gefärbten Fleck hervorbringt, welcher sich schnell mit einem Hofe ungefärbter Flüssigkeit umgiebt. Bisher wurde angenommen, diese Flüssigkeit bestehe aus reinem Wasser, indem man sich dachte, dafs in Folge reiner Molekularanziehung der Faser auf den Farbstoff dieser lang-

[1]) Lehne's Färberztg. 1892 bis 1893, S. 290, nach Bull. soc. ind. de Mulh. — [2]) Lehne's Färberztg. 1892 bis 1893, S. 44, nach Deutsch. Chem.-Ztg. [3]) Lehne's Färberztg. 1893 bis 1894, S. 22, nach Journ. Soc. of Dyers and Col.

samer diffundire als das Lösungsmittel. Knecht hat nun gefunden, dafs die farblose Flüssigkeit eine beträchtliche Menge von Salzsäure enthält; dieselbe wurde in einem Falle quantitativ bestimmt, wobei sich ergab, dafs ungefähr die Hälfte der im Fuchsin vorhandenen Salzsäure in die ungefärbte Flüssigkeit übergegangen war. Dieses Verhältnifs wird sich vermuthlich mit der Temperatur und Concentration der Farbstofflösung ändern. — Es findet also ohne Zweifel eine Zerlegung des Farbstoffes statt, wobei sich einerseits freie Salzsäure und andererseits vermuthlich ein schwerlösliches basisches Salz der Farbbase bildet. Alkoholische Lösungen der basischen Farbstoffe bilden keinen ungefärbten Hof. Es ist hieraus zu schliefsen, dafs die Dissociation auf das Wasser zurückzuführen ist. Vielleicht erfolgt sie — entsprechend den heutigen Theorien — bereits in der verdünnten wässerigen Lösung ohne Mitwirkung der Faser, und wird nur auf dem Filtrirpapier bemerkbar in Folge der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit von Säuren und Basen. Immerhin könnte auch die Gegenwart der Cellulose die Zersetzung begünstigen. Es werden dann noch einige Beobachtungen angeschlossen und weitere Untersuchungen in Aussicht gestellt, denen man mit Interesse entgegen sieht.

L. Vignon[1]) suchte die Dissociation geradezu zur Erklärung der Färbevorgänge heranzuziehen; doch liegt seine Arbeit noch nicht im ausführlichen Drucke vor.

O. N. Witt und Chr. Schmidt[2]) weisen darauf hin, dafs die von Vignon[3]) beobachtete Wärmeentwickelung während des Färbens nicht die chemische Natur dieses Vorganges beweist, sondern durch die Lösungstheorie in gleicher Weise erklärt wird; im Uebrigen geben sie zu, dafs wenigstens bei der Färbung der Wolle auch chemische Momente mitwirken.

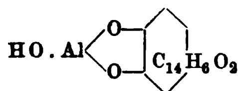
Die Erzeugung mineralischer Farbstoffe auf der Faser erklärt G. Spohn[4]) für einen rein mechanischen Vorgang, da er an einer mit Bleichromat gefärbten Baumwolle unter dem Mikroskope deutlich Krystalle des Farbstoffes erkennen konnte. Diese Thatsache kann aber die Auffassung von dem offenbar viel complicirteren Vorgange der Färbung thierischer Fasern kaum beeinflussen.

Von theoretischem Interesse ist auch die, von Joly[5]) gemachte Beobachtung, dafs Rutheniumammonoxychlorid ein rother Farbstoff von grofser Ausgiebigkeit ist, welcher sich auf Seide direct fixiren läfst. Von einer praktischen Verwendung derselben kann wohl kaum die Rede sein.

---

[1]) Bull soc. ind. de Mulhouse 62, 563, 8. Nov. 1893; Chem.-Ztg. 17, 1809; s. a. die Bemerkungen von Rosenstiehl und Nölting, ibid. — [2]) Dingler's pol. Journ. 288 (1893), 301. — [3]) Jahrb. 2 (1892), 508. — [4]) Dingler's pol. Journ. 287 (1893), 210. — [5]) Lehne's Färberztg. 1892 bis 1893, S. 218, 307, nach Monit. de la Teint.

Zur Theorie der Beizenfärbung stellte C. Liebermann[1]) interessante Betrachtungen an. Ausgehend von der Erfahrung, dafs unter den phenolartigen Körpern nur solche mit den Beizmetallen beständige Lacke bilden, welche zwei Hydroxylgruppen in o-Stellung enthalten, gelangt er zu der Ansicht, dafs diese Lacke durch eine Ringschliefsung entstehen; beispielsweise die Aluminiumverbindung des Alizarins:



Solche Ringschlüsse sind ja für die o-Verbindungen im Allgemeinen charakteristisch, während sie bei m- und p-Körpern ausbleiben. Der Verfasser ist sich des hypothetischen Charakters dieser Erwägungen wohl bewufst und stellt exacte Versuche zu deren Prüfung in Aussicht.

Ueber das Verhalten sulfonirter Farbstoffe hinsichtlich der Lackbildung hat C. O. Weber einige bemerkenswerthe Beobachtungen mitgetheilt[2]). Wird die Sulfogruppe in basische Farbstoffe eingeführt, so verlieren diese ihren basischen Charakter und können mit Tannin nicht fixirt werden. Aber auch die Sulfogruppe ist nach Weber's Auffassung der Lackbildung fähig, und zwar bezeichnet er die Baryumsalze als die typischen Fällungsmittel für Sulfofarbstoffe. Nach seinen Beobachtungen wird den sulfonirten Amidofarbstoffen durch Lackbildung in der Sulfogruppe ihr basischer Charakter wiedergegeben.

Cassella's Thiocarmin[3]) wird durch Chlorbaryum ebenso wie durch Tannin einzeln kaum spurenweise gefällt; wendet man aber die beiden Reagentien gemeinsam an, so wird der Farbstoff sofort vollständig als blauer Lack niedergeschlagen. — Dem entsprechend wird ein Strang tannirter Baumwolle in einem Thiocarminbade kaum gefärbt; setzt man aber dem Bade Chlorbaryum hinzu, so bildet sich in demselben der lösliche Sulfobaryumlack, und tannirte Baumwolle verhält sich darin nun wie in der Lösung eines basischen Farbstoffes: sie färbt sich lebhaft und echt, während das Bad vollständig ausgezogen wird.

Andere sulfonirte Amidofarbstoffe zeigen die gleichen Erscheinungen, und Schwierigkeiten treten nur da ein, wo die Baryumlacke der Farbstoffe unlöslich sind.

Wahrscheinlich entstehen beim Färben der Wolle mit diesen Körpern ähnliche Doppellacke, indem sich die Sulfogruppe des Farbstoffes mit der Amidogruppe der Wolle, die Amidogruppe des

[1]) Ber. 26 (1893), 1574. — [2]) Dingler's pol. Journ. 289, 160, 186. — [3]) Ein disulfonirter Farbstoff der Methylenblaureihe.

Farbstoffes mit der Carboxylgruppe der Wolle vereinigt. — Analoge Verhältnisse walten bei den Nitroso- oder Chinoximfarbstoffen ob. Das α-Nitroso-β-naphtol bildet einen echten grünen Eisenlack. Die Sulfosäure dieses Farbstoffes giebt dagegen durch Lackbildung in der Sulfogruppe ganz werthlose braune Producte; durch Lackbildung in der Chinoximgruppe mittelst Eisenoxydul schön grüne, aber in Wasser lösliche Lacke. Das Naphtolgrün[1]) — Eisen-Natronsalz der α-Nitroso-β-naphtolmonosulfosäure — ist hiernach nichts anderes, als der lösliche Halblack der genannten Sulfosäure. — Wegen der weiteren Erörterung sei auf das Original verwiesen.

Ueber Beizen und andere Hülfsstoffe der Textilindustrie ist im verflossenen Jahre ziemlich viel geschrieben worden.

H. Falke[2]) untersuchte das Verhältnifs, in welchem Gerbsäure und Brechweinstein auf der Baumwolle fixirt werden, und kommt zu dem Ergebnifs, dafs im Allgemeinen viel zu grofse Mengen von Brechweinstein für diesen Zweck verwendet werden. Nach den Versuchen des Verfassers genügt bei einer Beizung der Baumwolle mit 2 bis 6 Proc. Tannin eine Menge von 0,45 bis 1 Proc. an Brechweinstein.

Schon vielfach ist versucht worden, die theuren und giftigen Antimonsalze bei der Fixirung der basischen Farbstoffe mit Tannin durch andere Metallverbindungen zu ersetzen. So wendet H. Schmidt[3]) für diesen Zweck Zinkacetat an; Lamy und Kopp[4]) Eisen- oder Aluminiumsalze; J. Pohl[5]) wolframsaures Natrium. Es scheint aber, dafs alle diese Surrogate den Antimonpräparaten wesentlich nachstehen.

Die metallischen Beizen will R. A. Pickles[6]) statt als Sulfate, Chloride, Nitrate oder Acetate in Form von Saccharaten anwenden. Diese Verbindungen werden durch Umsetzung der betreffenden Sulfate mit Calciumsaccharat erhalten. Sie sollen sich wohlfeiler stellen, als die Acetate bezw. Sulfoacetate und ferner beim Druck die Metalltheile der Maschine nicht angreifen. Auch soll ihre Anwendung eine Ersparnifs an Farbstoff gegen die übliche Methode bedingen, welche bei Alizarin zu 25 bis 30 Proc. angegeben wird(?).

Die Anwendung von Uransalzen als Beizen wurde von E. Odernheimer[7]) untersucht, und übereinstimmend mit früheren Erfahrungen

---

[1]) Jahrb. 1 (1891), 413. — [2]) Lehne's Färberztg 1892 bis 1893, S. 226. Auf einen Prioritätsstreit zwischen Falke und Ganswindt kann hier nur hingewiesen werden. Siehe l. c. 263, 286, 318. — [3]) Lehne's Färberztg. 1892 bis 1893, S. 106. — [4]) Ibid. S. 107. — [5]) Chem.-Ztg. Rep. 1893, S. 47. — [6]) D. R.-P. 71677 v. 10. Nov. 1892; siehe auch Lehne's Färberztg. 1892 bis 1893, S. 344, nach Oesterr. Woll- und Leinenindustr. — [7]) Lehne's Färberztg. 1893 bis 1894, S. 18.

festgestellt, dafs denselben, ebenso wie den Mangan-, Nickel- und Kobaltsalzen keine erheblichen Vorzüge zukommen.

Ueber die Anwendung des Chromfluorides liegen zwei Patente der Firma R. Köpp u. Co. vor, deren Hauptinhalt sich mit den im vorjährigen Bericht gegebenen Thatsachen deckt[1]).

A. Bonnet[2]) hat gefunden, dafs auch Bleiverbindungen in gewissem Sinne als Beizen wirken können. Wird Baumwolle mit einem Alkaliplumbat behandelt und dann gewaschen, so schlägt sich auf der Faser braunes Bleisuperoxyd nieder, welches in Folge seiner oxydirenden Eigenschaften die Faser mehr oder weniger angreift. Benutzt man dagegen eine entsprechende Bleioxydverbindung, so schlägt sich ein weifses Oxyd nieder, welches die Faser intact läfst; eine so gebeizte Baumwolle giebt mit Schmack, Blauholz, Gelbholz u. s. w. gefärbte Lacke und fixirt die meisten Metalloxyde aus geeigneten Bädern.

Von anderen Hülfsstoffen ist kurz Folgendes zu erwähnen. Essigsaures Ammonium wird von den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld als Mittel zur Erzielung gleichmäfsiger Töne und besseren Durchfärbens empfohlen[3]). — C. Schön[4]) berichtete über die Einwirkung des metawolframsauren Natriums auf Wolle; danach verstärkt dasselbe die sauren und vermindert die basischen Functionen der Wolle. Die in der Siedehitze damit behandelte Wolle färbt sich mit sauren Farbstoffen nur noch ganz schwach, mit basischen dagegen stärker als reine Wolle. — Auf Seide wirkt das Metawolframat in gleicher Weise.

Derselbe untersuchte die schon seit einiger Zeit bekannte Steigerung der Lichtechtheit von Farbstoffen durch Kupfersalze[5]). Er fand, dafs gefälltes Kupfer, sowie das Oxyd, Sulfat, Acetat und Chlorat des Kupfers dieselbe schützende Wirkung ausüben, nicht aber das Ferrocyanid. Ferner verursachen diese Substanzen, wenn sie in Gegenwart von Ammoniaksalzen auf ein weifses Gewebe aufgedruckt werden, die Bildung von Oxycellulose bei der Belichtung. Druckt man dagegen dieselbe Mischung auf ein gefärbtes Gewebe, so bleibt die Bildung von Oxycellulose und die damit verbundene Schwächung des Gewebes aus. Der Vorgang bedarf noch weiterer Aufklärung.

Die Benutzung kupferner Gefäfse zum Färben übt in vielen Fällen eine ungünstige Wirkung auf die Lebhaftigkeit der Färbungen aus. C. O. Weber[6]) schlägt vor, zur Vermeidung dieses

---

[1]) Jahrb. **2** (1892), 509; D. R.-P. 70278 v. 2. Aug. 1892; 70282 v. 19. Nov. 1892; ersten bezw. zweiten Zusatz zu D. R.-P. 44493 v. 29. Nov. 1887. — [2]) Compt. rend. **117**, 518. — [3]) Lehne's Färberztg. 1892 bis 1893, S. 188. — [4]) Ibid., Bull. soc. ind. de Mulh. 14. Dec. 1892. — [5]) Ibid., S. 274, Bull. soc. ind. de Mulh. — [6]) Journ. Soc. Chem. Ind. **12** (1893), 118; Chem.-Ztg. Rep. 1893, S. 96.

Uebelstandes Zinkstreifen mit dem Kupfer in Berührung zu bringen, so dafs etwa ein Fünftel der Kupferoberfläche mit Zink bedeckt ist. Die Wirkung entspricht derjenigen des Zinks bei der Anwendung von Chromfluorid [1]), und wird wie diese auf Galvanismus zurückgeführt.

Die mechanische Ausführung der Färbeoperationen suchte man auch im verflossenen Jahre durch Construction von neuen Maschinen zu verbessern. Hier sei nur erwähnt, dafs die Copsfärberei [2]) sich anscheinend mehr und mehr Eingang verschafft; auf diesem Gebiete ist die Thätigkeit des Constructeurs eine besonders fruchtbare gewesen [3]).

Auch auf dem Gebiete des Stoffdruckes wurden neue Maschinen in Vorschlag gebracht, welche aber nur speciellen Zwecken dienen sollen, und an dem Charakter der Drucktechnik im Ganzen nichts ändern. Von allgemeinerem Interesse ist dagegen ein Versuch, Aluminiumbronze als Material für die Abstreichmesser der Walzendruckmaschinen — Rakel — zu verwenden [4]). Nach Versuchen von A. Scheurer und Frey bietet die Anwendung dieses Productes Vorzüge, ohne indessen allen Anforderungen zu entsprechen.

Specielle Methoden der Färberei und des Zeugdruckes.

Von verschiedenen Seiten wurden Vorschläge gemacht, gefärbte unorganische Verbindungen auf den Textilfasern zu fixiren, welche bisher für diesen Zweck noch nicht verwendet wurden. So erhält E. Odernheimer [5]) gelbe und braune Färbungen, indem er Uranhydroxyd bezw. Uranferrocyanid auf der Faser niederschlägt. — F. W. Schmidt [6]) will Gewebe mit Reductionsproducten der Molybdänphosphorsäure blau färben. — Ueber Ruthenammonoxychlorid als Farbstoff s. o. S. 520.

Um mit Nitrosokörpern Baumwolle zu färben, kann man nach einem Verfahren der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin [7]) die tannirte Faser mit einer angesäuerten Bichromatlösung beizen und sie dann in einer Lösung von β-Nitroso-α-naphtol, α-Nitroso-β-naphtol oder Dinitrosoresorcin ausfärben. Es können auch beide Operationen in einem Bade vorgenommen werden. Die sehr echten Färbungen schwanken zwischen Oliven- und Kastanienbraun. — Als Dampffarben konnten die Nitrosoverbin-

---

1) Siehe oben S. 523. — 2) Jahrb. 2 (1892), 513. — 3) L. Schreiner, Lehne's Färberztg. 1892 bis 1893, S. 183, 291; C. O. Weber, ibid. 1893 bis 1894, S. 6, 26, 42, 58, 74. — 4) Bull. soc. ind. de Mulh. 14. Juni und 12. Juli 1893; Lehne's Färberztg. 1892 bis 1893, S. 396. — 5) Lehne's Färberztg. 1893 bis 1894, S. 17; siehe auch D. R.-P. 72528 v. 23. Juli 1892. — 6) D. R.-P. 68417 v. 29. April 1892. — 7) D. R.-P. 66786 v. 26. Nov. 1891.

dungen bisher keine Verwendung finden, da sie, mit den Metallbeizen gemischt, schon in der Druckfarbe selbst den Lack bilden. M. Prud'homme[1]) hat nun gefunden, dass dieser Zweck durch Anwendung von Ferricyankalium erreicht werden kann. Dinitrosoresorcin giebt damit beim Dämpfen, unter Entwickelung von Cyanwasserstoff, einen dunkelgrünen Eisenlack.

Auf der Anwendung von Nitrosokörpern beruht auch ein Verfahren zur Erzeugung grauer bis schwarzer Färbungen von R. Holliday and Sons in Huddersfield[2]). Als Ausgangsmaterial dienen die isomeren Dioxynaphtaline, $C_{10}H_6(OH)_2$ (1, 5), (1, 6) und (2, 7). Man führt diese durch salpetrige Säure in ihre Mono- oder Dinitrosoverbindungen über, und letztere durch Reduction in die entsprechenden Amidokörper. Die so erhaltenen Lösungen dienen zum Färben und Bedrucken von Wolle und anderen Textilstoffen; die Bildung der Farbstoffe erfolgt durch Oxydation an der Luft, zur Beschleunigung unter Mitwirkung von Dampf. Offenbar hat man es hier mit einer Bildung von Chinonimidfarbstoffen auf der Faser zu thun, entsprechend den im vorigen Jahre besprochenen Körpern von Reverdin und de la Harpe[3]).

Sehr zahlreich waren wieder die Publicationen, welche sich auf die Erzeugung von Azofarben auf der Faser beziehen[4]). Theils haben sie das allgemeine Verfahren zum Gegenstande, theils bringen sie neue Materialien in Vorschlag.

In ersterer Hinsicht ist zunächst ein Verfahren von E. C. Kayser[5]) zu erwähnen, welches sich auf die Beobachtung gründet, dafs die tannirte Baumwollfaser Diazoverbindungen fixirt, welche dann weiter mit Aminen und Phenolen gekuppelt werden können. Es scheint aber fraglich, ob damit in der Praxis zufriedenstellende Ergebnisse zu erzielen sein werden, da nach den bisherigen Erfahrungen die Färbungen meist viel weniger lichtecht sein sollen, als die mit besseren basischen Farbstoffen erzeugten[6]). — J. Pokorny[7]) beobachtete, dafs die thierische Faser die freien Amine aufzunehmen vermag, welche man dann ebenfalls diazotiren und mit den üblichen Componenten auf der Faser zu Farbstoffen vereinigen kann. Da die Salze nicht aufgenommen werden, so mufs beispielsweise Naphtylamin in alkoholischer Lösung verwendet werden, was einer technischen Benutzung sehr entgegen steht; auch sollen die Färbungen ungleich ausfallen.

Wichtiger als diese Neuerungen sind wohl eine Anzahl von Patenten, durch welche neue Hülfsstoffe für die Azofarbstoffbildung

---

[1]) Bull. soc. ind. de Mulh. 63 (1893), 230; Chem.-Ztg. Rep. 1893, S. 224. — [2]) D. R.-P. 68809 v. 23. Nov. 1890. — [3]) Jahrb. 2 (1892), 466. — [4]) Jahrb. 2 (1892), 514. — [5]) Lehne's Färberztg. 1892 bis 1893, S. 165. — [6]) Chem.-Ztg. Rep. 17, 84. — [7]) Bull. soc. ind. de Mulh. 1893, S. 282; Chem.-Ztg. Rep. 17, 290.

auf der Faser eingeführt werden. Hier ist zunächst zu erwähnen, dafs die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld als „Entwickler“ für Primulinfarben, neben dem bisher allein benutzten β-Naphtol, die Monoalkylderivate des β-Naphtylamins in Vorschlag gebracht haben, mit welchen bordeauxrothe Färbungen auf Baumwolle erhalten werden [1]. — Das im vorigen Jahre besprochene Verfahren derselben Firma [2] wurde durch Anwendung zahlreicher weiterer Componenten ergänzt [3].

Von erheblichem praktischen Interesse ist die Erzeugung von Azofarben mittelst p-Nitranilin, welches sich seit einiger Zeit besonders in den Druckereien einbürgert. Es wird zur Herstellung eines lebhaften Roth verwendet, indem man das Gewebe mit β-Naphtolnatrium imprägnirt und dann die Diazoverbindung des p-Nitranilins aufdruckt bezw. klotzt. Man kann auch auf das mit Naphtol präparirte Gewebe eine reducirende Reserve aufdrucken und dann den Farbstoff durch das Diazonitranilin entwickeln. In diesem Falle bleiben die bedruckten Stellen weifs [4].

Von Interesse ist ferner ein den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [5] patentirtes Verfahren, nach welchem beizenfärbende, eine freie Amidgruppe enthaltende Azofarbstoffe durch Druck mit Metallsalzen in Form von Lacken fixirt, dann auf der Faser diazotirt und mit Phenolen und Aminen weiter combinirt werden. Es entstehen so metallhaltige Disazofarbstoffe der verschiedensten Tönung. Beispielweise erhält man ein Bordeauxroth durch Aufdruck von p-Amidobenzolazosalicylsäure, $H_2N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.OH.COOH$, mit essigsaurem Chrom, Diazotiren und Combiniren mit β-Naphtol. Es wird so auf der Faser der Chromlack des Farbstoffes $HO.C_{10}H_6.N{=}N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.OH.COOH$ gebildet. Das Verfahren ist mit entsprechender Abänderung auch in der Färberei anwendbar.

Für die Kenntnifs der hier in Frage kommenden Reactionen ist schliefslich eine tabellarische Zusammenstellung der Färbeeffecte, welche bei Anwendung der verschiedenen Componenten auf der Faser erzielt werden, von Interesse [6]. Eine Anleitung zum Färben, Diazotiren und Entwickeln auf der Baumwolle enthält ein von den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. ausgegebenes Flugblatt.

Die Anwendung von Azofarbstoffen behandeln ferner noch einige Patente der Gesellschaft für chemische Industrie in

---

[1]) D. R.-P. 66873 v. 8. April 1892; Lehne's Färberztg. 1891 bis 1892, Musterbeilage S. 23; ibid. 1892 bis 1893, S. 218. — [2]) D. R.-P. 65262 v. 15. Sept. 1891; Jahrb. 2 (1892), 516. — [3]) D. R.-P. 69155 v. 28. Febr. 1892: 71015 v. 7. Aug. 1892. — [4]) Chem.-Ztg. Rep. 17, 324; Lehne's Färberztg. 1893 bis 1894, S. 22. — [5]) D. R.-P. 68529 v. 18. Dec. 1891; 69445 v. 12. März 1892. — [6]) Th. R., Chem.-Ztg. Rep. 17, 265.

Basel[1]) und von L. Cassella u. Co.[2]), auf welche aber hier nur verwiesen werden kann.

Die Anwendung des Anilinschwarz auf Wolle und Seide bietet Schwierigkeiten. In der Voraussetzung, dafs die reducirenden Eigenschaften dieser Fasern der Oxydation der Anilinsalze entgegenwirken, hat man vorgeschlagen, die Fasern vorher einer oxydirenden Behandlung mit angesäuerten Chlorkalklösungen zu unterwerfen[3]). K. Oehler hat nun dieses Verfahren in modificirter Form in Vorschlag gebracht und darauf auch Patente erhalten[4]). Ueber die Originalität seiner Vorschriften hat sich zwischen H. Schmidt und dem Patentnehmer eine etwas erregte Debatte entsponnen, deren Inhalt sich zur Wiedergabe in diesem Berichte nicht eignet[5]).

Die Sulfosäuren der Alizarinfarbstoffe, welche sich in der Wollfärberei seit einer Reihe von Jahren bewährt haben, werden entweder auf vorgebeizter Faser oder nach dem sogenannten Einbadverfahren gleichzeitig mit den Beizstoffen fixirt. Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[6]) empfehlen dem gegenüber, die Wolle zuerst mit den Farbstoffen unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure anzufärben und sie nachträglich in demselben, oder auch in einem zweiten Bade siedend mit den metallischen Beizen zu behandeln. Durch diese Umkehrung der Operationen soll man selbst auf sehr harten und dicken Geweben eine vollkommene Durchfärbung erzielen, was bisher nur schwierig und oft unvollkommen gelang.

Ueber Baumwolldruck mittelst Alizarinfarbstoffen auf photographischem Wege, wie es durch A. Villain in Vorschlag gebracht wurde, ist am Schlusse des Capitels Photographie berichtet.

Vielfach war man im Berichtsjahre bemüht, die Blaufärberei mittelst Indigo zu vervollkommnen. Die Verbesserungsvorschläge erstreckten sich theils auf den chemischen Vorgang in der Indigküpe, theils auf dessen mechanische Handhabung. In ersterer Hinsicht sind zunächst Versuche von J. Mullerus[7]) und Fr. Goppelsröder[8]) zu erwähnen, welche bestrebt waren, die Reduction des Indigos zu Indigweifs auf elektrolytischem Wege zu bewirken. Es würde dadurch die Bildung des sehr lästigen „Küpensatzes“ vermieden werden. Die Ergebnisse waren aber derart, dafs an eine praktische Anwendung vorläufig nicht gedacht werden kann.

Gutbier u. Co.[9]) setzen der Küpe lösliche Alkalisalze — Chlornatrium, schwefelsaures, unterschwefligsaures Natron, schwefelsaures

---

1) D. R.-P. 66838 v. 29. März 1892; 67240 v. 21. Juni 1892. — 2) D. R.-P. 68171 v. 6. Sept. 1890; 70561 v. 3. Oct. 1890. — 3) Siehe Jahrb. 2 (1892), 510. — 4) D. R.-P. 68887 v. 29. Sept. 1891; 71729 v. 25. Dec. 1891. — 5) Chem.-Ztg. 16, 1821; 17, 130, 347, 483. — 6) D. R.-P. 70861 v. 30. Juli 1892. — 7) Chem.-Ztg. 17, 1454. — 8) Ibid. S. 1633. — 9) D. R.-P. 66687 v. 23. Jan. 1891.

Magnesium, Chlormagnesium, Carnallit etc. — zu, wodurch die Aufnahme des Indigweifs durch die Faser beschleunigt und ein tieferes Blau erzielt werden soll.

Ueber die Erzeugung von künstlichem Indigblau auf der Faser wurde schon in dem Abschnitte „Theer- und Farbenchemie", S. 509 berichtet [1]).

In mechanischer Hinsicht sind folgende Verbesserungsvorschläge zu verzeichnen. M. M. Rotten [2]) benutzt für die Küpe einen luftdicht verschlossenen Behälter; nachdem die Textilstoffe hineingebracht sind, wird durch Dampf die Luft ausgetrieben und dann mittelst eines Pumpwerkes unter Luftabschlufs die Küpenflüssigkeit durch das zu färbende Material hindurchgeprefst. Die Manipulation dürfte bei einer so leicht oxydirbaren Flüssigkeit nicht unerhebliche Schwierigkeiten bieten. Falls diese überwunden werden, kann es aber wesentliche Vortheile bieten. — Verschiedene andere Küpenvorrichtungen, welche zum Theil specielleren Zwecken dienen, wurden von G. Jentsch [3]), W. Albert [4]) und G. Rudolph [5]) construirt.

Ueber die Blaufärberei in Westafrika enthält Dyer and Cal. Print. eine Mittheilung [6]). Danach wird aus den Blättern der Indigopflanze ein Extract gemacht, indem man sie mit Wasser einweicht und der Gährung überläfst. Dieses Extract kann zur Darstellung des Farbstoffes, oder auch direct zum Färben verwendet werden, es verhält sich wie eine Küpe. Streifen oder andere Muster werden erzielt, indem man die Stellen, welche heller bleiben sollen, zusammenheftet, so dafs die Flüssigkeit weniger leicht eindringen kann.

Ueber die Theorie des Aetzdruckes auf küpenblauem Grunde nach dem Chromatverfahren [7]) haben J. Mullerus und J. Margulies [8]) einige Versuche angestellt. Bei diesem Verfahren wird der indigblau gefärbte und dann mit verdicktem Chromat bedruckte Stoff durch ein Bad gezogen, welches Schwefelsäure und Oxalsäure enthält. Wenn es sich hier nur darum handelte, die Chromsäure in Freiheit zu setzen, und diese allein den Indigo zerstörte, so wäre die Nothwendigkeit der Mitanwendung von Oxalsäure nicht einzusehen. Thatsächlich ätzt aber freie Chromsäure allein den Indigo nur mäfsig. Die Verfasser haben nun gefunden, dafs während des Vorganges der Aetzung Kohlensäure entwickelt wird, offenbar in Folge der oxydirenden Wirkung, welche die durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Chromsäure auf die Oxalsäure ausübt.

---

[1]) S. darüber auch Lehne's Färberztg. 1893 bis 1894, S. 1. — [2]) D. R.-P. 71 201 v. 24. April 1892. — [3]) D. R.-P. 68 823 v. 25. April 1892. — [4]) Lehne's Färberztg. 1892 bis 1893, S. 364. — [5]) Ibid. 1893 bis 1894, S. 89. — [6]) Ibid. 1892 bis 1893, S. 344. — [7]) Jahrb. 2 (1892), 517. — [8]) Lehne's Färberztg. 1892 bis 1893, S. 284.

Es wird nun die Annahme gemacht, dafs hierdurch zunächst ein intermediäres, unbeständiges Chromoxyd gebildet wird, welches seinen überschüssigen Sauerstoff sehr leicht abgiebt, und dadurch die Aetzung herbeiführt.

Ueber das Schwarzfärben der Rohseide hat H. Silbermann[1]) Untersuchungen angestellt, welche den Einflufs der dabei in Betracht kommenden Operationen auf die Festigkeit und Elasticität der Faser zum Gegenstande haben. Bekanntlich wird die Seide beim Schwarzfärben vielfach zugleich sehr erheblich beschwert, selbst bis zu 400 Proc. ihres Gewichtes. Dies wird durch ein oft wiederholtes Beizen mit Eisenoxydsalzen, darauf folgende Behandlung mit Ferrocyankalium und schliefslich mit Lösungen von tanninhaltigen Materialien bewirkt. Meist wird dazu abgekochte, selten rohe Seide verwendet. Silbermann hat nun die einzelnen Operationen mit exacten „serimetrischen" Messungen verfolgt, und zwar bei einem Verfahren, welches eine Beschwerung von 150 bis 155 Proc. bedingte. Es ergab sich, dafs die Seide hierbei im Ganzen 8,16 Proc. ihrer Festigkeit und 40,9 Proc. an Elasticität verliert; doch vertheilen sich die Verluste auf die einzelnen Operationen in sehr verschiedener Weise. Bezüglich der besonderen Ergebnisse der verdienstvollen Arbeit mufs auf das Original verwiesen werden. Hervorgehoben sei nur noch, dafs durch die Operationen des Färbens und Beschwerens an sich die Festigkeit und Elasticität sogar um 18,3 bezw. 47,4 Proc. geschwächt, durch das schliefsliche Seifen aber wieder im Sinne der obigen Zahlen erhöht wird.

Ueber das Beschweren der Seide mit Zinnchlorid, welches in den Färbereien schon vor dem Jahre 1878 Verwendung fand, berichtete E. Grandmougin[2]). Die Anwendung dieses Körpers soll bei starker Gewichtsvermehrung die Festigkeit und den Glanz der Faser nicht beeinträchtigen, ja der Seide einen eigenthümlichen, für gewisse Stoffe verlangten „Griff" ertheilen.

Ueber Reserven und Aetzfarben im Zeugdruck hat M. Prud'homme eine Monographie veröffentlicht[3]). Derselben sei hier entnommen, dafs Quecksilber-, Kupfer-, Zink- etc. Salze als Reserven unter Eiweifsfarben dienen können. Die Metallsalze bringen nämlich das Eiweifs in einer Form zur Gerinnung, so dafs es keine Adhäsion gegenüber der Faser besitzt und sich beim Waschen und Seifen leicht ablöst. — Als Aetzfarbe für organische Farbstoffe kann nach Jeanmaire[4]) eine Mischung eines Chlorates und eines Ferrocyanates benutzt werden. Letzteres soll dabei die Rolle des Sauerstoffüberträgers spielen. Die Aetzwirkung tritt beim Dämpfen ein.

---

[1]) Lehne's Färberztg. 1892 bis 1893, S. 195, 209. — [2]) Ibid. S. 137. — [3]) Ibid. S. 362, 375, 397 (nach Mon. scientif.). — [4]) Ibid. S. 400.

Appretur.

Zu den Operationen der Appretur, welche bezwecken, den Geweben eine bestimmte, von der Färbung unabhängige äufsere Beschaffenheit zu geben, ist wohl auch der Walkprocefs zu rechnen. Derselbe kommt vor Allem in der Tuchfabrikation in Betracht, und hat zur Aufgabe, die Fasern an der Oberfläche des Gewebes derart zu verfilzen, dafs der Faden nicht mehr sichtbar ist. Dieser Effect wird durch eine sehr energische mechanische Bearbeitung, unter Mitwirkung von Wasser, und — je nach der Beschaffenheit der Stoffe — von Kaolin (Walkererde) und Seife erreicht. Abweichend hiervon wird in der Hut- und Filzfabrikation mit Schwefelsäure gewalkt. — Nach einem Vorschlage von C. H. Löbner soll nun diese „saure Walke“ auch in die Industrie der wollenen Gewebe übertragen werden. O. Walther[1]) hat diesen Vorschlag energisch, wenn auch nicht bedingungslos unterstützt, während dem gegenüber A. Förster[2]) zur Vorsicht mahnt, und sich dabei auf eine zweitausendjährige Erfahrung beruft.

Um pflanzliche Gewebe zu „verseiden“, soll nach Ch. Brodbeck[3]) die Cellulose zuerst durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure oder Aetzalkali „hydratisirt“ und dann mit einer Lösung von Seidenabfällen in Alkali oder in ammoniakalischer Kupfer- oder Nickellösung behandelt werden.

Ueber die Fabrikation der wasserdichten Kautschukstoffe hat C. O. Weber[4]) eine ausführliche Abhandlung geschrieben, welche unzweifelhaft eine Lücke in der technologischen Literatur ausfüllt, da über die neuere Entwickelung dieses Industriezweiges bisher nur wenig bekannt geworden ist.

Schliefslich mögen hier einige Erfahrungen angereiht werden, welche in der letzten Zeit auf dem Gebiete der sogenannten chemischen Wäsche gemacht wurden. Die Feuergefährlichkeit dieses Gewerbzweiges, bei welchem die Behandlung der zu reinigenden Stoffe mit Benzin eine Hauptrolle spielt, ist allgemein bekannt. Weniger verbreitet dürfte aber die Kenntnifs der Thatsache sein, dafs die nur allzu häufig wiederkehrenden und nicht selten verhängnifsvollen Benzinbrände durch Selbstentzündung entstehen. Die Ursache dieser spontanen Entflammung war völlig dunkel, die einzelnen Katastrophen traten stets ganz unvorbereitet ein, und das Mysteriöse der Erscheinung erhöhte noch deren Furchtbarkeit. — Man hat sich nun überzeugt, dafs diese Selbstentzündung des Benzins auf einer elektrischen Erregung in Folge des Manipulirens

---

[1]) Lehne's Färberztg. 1892/93, S. 329. — [2]) Ibid. S. 392. — [3]) D. R.-P. 64 457 v. 12. Juli 1890. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 631, 661.

mit der trockenen Wolle beruht. M. M. Richter hat die Aufmerksamkeit weiterer Kreise zuerst auf diesen Gegenstand gelenkt, und er hat auch ein Mittel zur Verhütung der elektrischen Ladung aufgefunden, ohne aber dessen Natur bekannt zu geben[1]). Von anderen Seiten ist der Schleier inzwischen gelüftet worden[2]): das Benzin verliert durch Zusatz einer darin löslichen Seife seine elektrische Erregbarkeit und damit die Selbstenzündlichkeit. 0,2 Proc. einer solchen, nach anderer Angabe sogar schon 0,05 Proc. sollen genügen, um den Zweck zu erreichen, und dadurch eine grofse Gefahr zu beseitigen.

[1]) M. M. Richter, Die Benzinbrände in den chemischen Wäschereien. Berlin, R. Oppenheim, 1893; Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 218, 221. — [2]) C. F. Göhring, Lehne's Färberztg. 1893 bis 1894, S. 49; Chem.-Ztg. 17, 1634; L. Schütte, Landsberg u. Co., ibid. S. 1657; M. M. Richter, ibid. S. 1748; R. Kissling, ibid. S. 1773.

Photographie.

Von

J. M. Eder und E. Valenta.

Nach Carey Lea [1]) geht das Chlorsilber, wenn es auf 220° C. erhitzt wird, in eine lichtunempfindliche Modification über. Die Ursache dieser Veränderung ist dem genannten Autor zufolge in dem gänzlichen Mangel an Feuchtigkeit zu suchen.

Carey Lea folgert aus den bisher angestellten Versuchen:

1. Trockenes Chlorsilber ist im Vacuum unempfindlich gegen Licht (Abney).

2. Gegenwart von atmosphärischer Luft stellt die Empfindlichkeit nicht wieder her, wenn das Chlorsilber bei 220° C. wasserfrei gemacht wurde (Acworth).

3. Gegenwart von Sauerstoff ist nicht nothwendig für die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte.

4. Feuchtigkeit oder an deren Stelle ein anderer Körper, welcher fähig ist, Chlor aufzunehmen, veranlafst die Zersetzung im Lichte. Chlorsilber hält Spuren von Feuchtigkeit hartnäckig fest, welche in heifser Luft nicht weggehen, sondern erst beim Schmelzen.

Howard Farmer constatirt die Thatsache, dafs, wenn fein vertheiltes Silber in Gegenwart von Gelatine mit einem löslichen, doppeltchromsauren Salze in Berührung kommt, das Bichromat eine Reduction erleidet; es geht dabei die Gelatine, indem sie mit dem reducirten Chromat zusammentritt, in die unlösliche, chromoxydhaltige Form über, genau in derselben Weise, als wenn Kaliumbichromat-Gelatine dem Lichte ausgesetzt wird. Indem das Silber diese Veränderungen hervorruft, macht es selbst keine Veränderung durch [2]).

A. und L. Lumière untersuchten die photographischen Eigenschaften der Ceriumsalze. Es wurde Papier, welches in

---

[1]) Amer. Journ. of Science 1893. — [2]) Eder, Jahrb. f. Photographie u. Reproductionsverfahren 1894, S. 67.

geeigneter Weise mit einer dünnen Gelatineschicht überzogen war, mit Lösungen von salpetersaurem resp. schwefelsaurem Ceriumoxyd präparirt, das gelb gefärbte Papier wurde im Dunkeln getrocknet und hierauf unter einem Positiv belichtet, wobei die vom Lichte getroffenen Stellen sich entfärben, indem an denselben eine Reduction des Oxydsalzes zu Oxydulsalz eintritt. Das so erhaltene Bild mufs mit einem Reagens behandelt werden, welches eine Tonung desselben und dadurch das Hervortreten des Bildes bewirkt. A. und L. Lumière verwenden zu diesem Zwecke ähnliche Stoffe, wie bei dem Verfahren der Genannten mit Mangansalzen, welches im letzten Referate dieses Jahrbuches [1]) besprochen wurde.

Ueber das photochemische Verhalten von Rhodan-Chrom-, Molybdän- und Wolframverbindungen schrieb Liesegang [2]).

Hruza veröffentlichte eine Anzahl von Absorptionsspectren verschieden gefärbter Flüssigkeiten, insbesondere Lösungen von Theerfarben, welche als Lichtfilter für die Zwecke des Dreifarbendruckes Verwendung finden können. (Die Arbeit zeigt verschiedene Mängel bezüglich Zuverlässigkeit der Absorptionscurven, Anm. der Refer.)

V. Schuhmann zeigte, dafs Gelatine eine sehr starke Absorption für die brechbarsten Strahlen im Ultraviolett ausübt und somit reine Bromsilberschichten zur Photographie der Lichtstrahlen jenseits 220 $\mu\mu$ zu verwenden seien [4]). Der genannte Autor verwendet zu seinen bahnbrechenden Arbeiten über Photographie der brechbarsten Strahlen mit Hülfe des von ihm construirten Vacuumspectrographen Platten, welche mit einer dünnen Gelatineschicht überzogen sind, auf welcher Schicht er fein vertheiltes Bromsilber absetzen läfst. Die Unterlage von Gelatine wirkt als Sensibilisator.

Eder und Valenta veröffentlichten eine Reihe von Abhandlungen über Spectraluntersuchungen [5]). Die Genannten untersuchten das Emissionsspectrum des Kohlenstoffes und des Siliciums; sie ermittelten die Bedingungen, unter denen die Bunsen'sche spectralanalytische Methode (mittelst imprägnirter, in der Weifsgluth leitend gemachter Kohlenspitzen) für das Ultraviolett nutzbar gemacht werden kann, und stellten das bis dahin fragliche Spectrum des elementaren Kohlenstoffes sicher.

Es gelang ihnen unter Benutzung dieser Methode, das ultraviolette Spectrum des Siliciums und des Bors zu ermitteln,

---

[1]) Dies. Jahrb. 2, 523. — [2]) Eder, Jahrb. f. Photogr. 1894, S. 519. — [3]) Photogr. Corresp. 1893. — [4]) Siehe dies. Jahrb. 2, 529. — [5]) Denkschriften d. Kaiserl. Akademie der Wissenschaften 60, 1893.

welches letztere Element seine Hauptwirkung im ultravioletten Theile des Spectrums äufsert.

Ferner entdeckten Eder und Valenta[1]) den völligen Verlauf der Bunsen'schen Flammenreactionen, welcher im Ultraviolett bis dahin gänzlich unbekannt war.

Zur Vermeidung der Lichthofbildung verwendet Thomas statt einer einzigen zwei bis drei verschieden empfindlicher Schichten bei seinen Platten, welche er unter dem Namen „Sandal-Plates" in den Handel bringt[2]). O. Magerstedt in Berlin sucht denselben Effect zu erzielen, indem er den von ihm hergestellten Platten einen Untergufs von roth gefärbter Gelatine giebt und darüber die Bromsilbergelatineschicht giefst. Die Wirkung ist dieselbe, wie bei den „Sandalplatten" von Thomas. Die Lichtstrahlen werden in einem Falle von der untersten Bromsilbergelatineschicht, im anderen vom rothen Grunde aufgehalten (absorbirt) und können daher nicht zum Glase gelangen. Dadurch werden die Lichtreflexe von der Glaswand, welche die Ursache der Lichthöfe sind, aufgehoben. Als Farbstoff dienen Anilinfarben, wie z. B. Säurefuchsin etc., welche beim Entwickeln oder beim Fixiren zerstört werden (D. R. P. 57. M. 9208).

Zur Hinterkleidung von orthochromatischen Platten, welche gleichfalls die Vermeidung von Lichthöfen bezweckt, empfiehlt H. W. Vogel ein Gemenge von

zweiprocentigem Collodion	100 ccm
Aurantia	0,3 g
Erythrosin	0,3 „
Ricinusöl	2 „

zu verwenden[3]).

Nach Abney soll Magnesium, im Sauerstoff verbrannt, eine 12mal gröfsere chemische Wirkung geben, als beim Verbrennen an der Luft. Hiervon geleitet, construirte Hamphrey eine „Knallgas-Magnesiumlampe", bei welcher Magnesiumpulver in eine Dry-Hydrogenflamme mitgerissen wird und mit intensivem Lichte verbrennt[4]).

Für Blitzlichtaufnahmen am Meeresboden verwendete Louis Boutan einen Beleuchtungsapparat, welcher aus einer mit Sauerstoff gefüllten Tonne besteht, auf der eine Glasglocke angebracht ist, unter welcher ein mit Alkohol getränkter Docht brennt. Auf diesen Docht wird im Bedarfsfalle mittelst eines Gummiballons Magnesium-

---

[1]) Denkschriften d. Kaiserl. Akademie der Wissenschaften 60, 1893. — [2]) Siehe unser Referat im II. Bande dieses Jahrbuches, S. 528. — [3]) Photogr. Mittheil. 1893, 30, 282. — [4]) Phot. News 1892, p. 105.

pulver geblasen, das im Sauerstoff mit intensiver Flamme abbrennt [1]).

An Stelle des Magnesiums kann fein vertheiltes Aluminium (sogenanntes weifses Bronzepulver) verwendet werden [2]). Eder und Valenta haben die Wirkung eines Gemenges von solchem Aluminiumpulver mit Kaliumhypermanganat eingehend studirt und gefunden, dafs das Aluminium schwerer zu entzünden ist, aber rauchärmer wirkt und dabei fast die gleiche Helligkeit giebt wie Magnesium.

Bolas will das Aluminiumpulver direct zu sogenanntem „Pustelicht" verwenden. Zu diesem Zwecke mufs es sehr fein sein und darf sich nicht ballen. Das Ballen soll von anhaftendem Fette herrühren und kann durch Erhitzen des Aluminiumpulvers in seiner Eprouvette bis zur Temperatur des schmelzenden Zinkes, wobei das Fett zerstört wird und das Pulver sich staubförmig vertheilt, beseitigt werden [3]).

Die Photographie in natürlichen Farben hat wesentliche Fortschritte zu verzeichnen. Den gegenwärtigen Stand derselben schildert E. Valenta in einem Buche: Die Photographie in natürlichen Farben mit besonderer Berücksichtigung des Lippmann'schen Verfahrens (Halle a. d. S., Verlag von W. Knapp, 1894).

In demselben legt der Autor seine im Verlaufe zweier Jahre gesammelten Erfahrungen nieder, welche das Resultat zahlreicher Versuche sind. Er giebt Vorschriften zur Herstellung von kornlosen Emulsionen für das Lippmann'sche Verfahren und empfiehlt aufser reinen Bromsilbergelatine-Emulsionen die Verwendung von Chlorbromsilber-Emulsionen. Zur Herstellung dieser letzteren werden folgende Lösungen bereitet:

A.	Wasser	200 ccm
	Gelatine	10 g
B.	Wasser	200 ccm
	Silbernitrat	1,5 g.
C.	Wasser	15 ccm
	Bromkalium	0,35 g
	Chlornatrium	0,35 g

A wird in zwei gleiche Theile getheilt und der eine derselben mit B, der andere mit C bei 30 bis 35° C. vermischt, hierauf wird in der Dunkelkammer Lösung B unter Umschütteln partienweise in C gegossen und die so erhaltene Emulsion in der bekannten Weise [4]) vergossen.

---

[1]) Eder, Jahrb. f. Photogr. 1894, S. 82. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 1893, S. 530. — [3]) Phot. Works 1893. — [4]) Siehe unser Referat im II. Bande dieses Jahrbuches, S. 531.

Sehr gut bewährt hat sich dem Verfasser die von Lumière[1]) zuerst angegebene Art des Waschens der feinkörnigen Emulsion, welche in der Weise durchgeführt wird, dafs man mit der rohen Emulsion die Platten sehr dünn giefst, oder durch Ausschleudern den Ueberschufs an Emulsion von den Platten entfernt und dieselben nach dem Erstarren in fliefsendem Wasser wäscht, welche Operation in dem Falle sehr kurze Zeit (10 bis 12 Minuten) in Anspruch nimmt.

Nach dem Lippmann'schen Verfahren mit Hülfe von Bromsilbergelatineplatten hergestellte Photochromien lassen sich leicht mittelst einer geeigneten Projectionsvorrichtung auf eine weifse Wand vergröfsert projiciren, wobei die Lebhaftigkeit und das Feuer der Farben sehr gut zur Geltung kommt.

Ives in Philadelphia erfand einen kleinen Apparat, mit dessen Hülfe er im Stande ist, mittelst dreier schwarzer Diapositive das Bild eines farbigen Gegenstandes in seinen Naturfarben zu erblicken. Er nennt den Apparat Heliochromoskop oder Photochromoskop.

Das Princip des Ives'schen Photochromoskopes beruht nach Eder[2]) darauf, dafs — gemäfs den Principien des Dreifarbendruckes — dreierlei Diapositive hergestellt werden, welche den drei „Grundfarbenempfindungen" entsprechen. Sowie nun beim Dreifarbenlichtdruck[3]) drei farbige Bilder (roth, gelb, blau) übereinander gedruckt werden und alle Mischfarben dadurch verhältnifsmäfsig gut wiedergegeben werden können, so kann man nach demselben Principe auch drei verschiedenfarbige Diapositive (bei Ives: roth, grün und blau) durch Spiegelung in ein einziges Ocular werfen und dadurch farbige Diapositive erzeugen („Photochromoskop"). Ebenso lassen sich polychrome Projectionen mittelst einer Triplex-Laterne erzeugen[4]) („Photochromoskopische Laterne").

Neue Vorschriften zur Bereitung von Bromsilbergelatine-Emulsionen theilt D. England mit[5]), und zwar für Siedeemulsion:

A.	Bromkalium	90 Grains
	Jodkalium	3 „
	Nelsongelatine Nr. 1	20 „
	Salzsäure	2 Tropfen
B.	Silbernitrat	120 Grains
	Wasser	2,5 Unzen

[1]) Bull. Soc. franç. de Photogr. 1893, p. 249. — [2]) Photogr. Corresp. 1893. — [3]) Siehe unser Referat im II. Bande dieses Jahrbuches, S. 548. — [4]) Diese polychromen Projectionen demonstrirte und erklärte E. Valenta in Wien unter Benutzung der Vidal'schen Diapositiven im Frühjahre 1893 (s. Photogr. Corresp. 1893, S. 328). — [5]) Phot. Works 1893, p. 201.

Man mischt A und B bei 100 bis 120° F. und siedet die Emulsion, bis die rothe Farbe eines Tropfens (im durchfallenden Lichte betrachtet) in Blau oder Grün übergegangen ist, dann fügt man 150 Grains gequollene Gelatine hinzu und läfst erkalten.

Zur Herstellung einer ammoniakalischen Emulsion benutzt England eine Vorschrift Henderson's:

A.	Nelsongelatine Nr. 1	20 Grains
	Bromammonium	180 „
	Jodammonium	3 „
	Wasser	4 Unzen
B.	Silbernitrat	240 Grains
	Wasser	4 Unzen

nebst genügend Ammoniak um Silberoxydammoniak zu bilden.

Die Emulsion wird bei 110 bis 130° F. gemischt. Gleich nach dem Mischen werden 180 Grains harte Gelatine zugefügt und bei 130° F. digerirt. Dann giefst man die Emulsion zum Erstarren aus.

Ueber kornlose Bromsilbergelatineemulsion schrieb bereits Gädicke[1]) (1890); solche Emulsionen enthalten ganz unreifes Bromsilber und sind fast durchsichtig; Gädicke empfahl dieselben für Diapositive, Mikrophotographie etc.; dieselben sind sehr unempfindlich.

In neuester Zeit gelangten ähnliche Emulsionen zu nie geahnter Bedeutung durch die Lippmann'schen Photochromien. E. Valenta[2]) und später L. Lumière gaben Vorschriften zur Herstellung solcher kornlosen Bromsilbergelatineemulsionen für den genannten Zweck.

Die Verwendung von Celluloid an Stelle des Glases bei der Herstellung von Trockenplatten hat einen ziemlichen Umfang angenommen, und es werden Celluloidtrockenplatten (Films) heute nicht nur in England und Frankreich, sondern auch in Deutschland in vorzüglicher Weise hergestellt. Die Herstellung des hierzu verwendeten Celluloids geschieht in der Weise, dafs man sich ein dickeres Collodion in der gewöhnlichen Weise bereitet. In demselben wird der sonst als Lösungsmittel gebräuchliche Aether durch 15 bis 35 Theile Campher ersetzt. Die so erhaltene Masse wird bis zur Pastenconsistenz eingedampft und hierauf zwischen warmen Walzen ausgewalzt, die flüchtigen Producte verdampfen bei diesen Proceduren und das Celluloid (Collodionwolle und Campher) bleibt als durchscheinende, hornartige Masse zurück. Berliner Fabrikate enthalten gewöhnlich 65 Proc. Nitrocellulose, 33 Proc. Campher und ca. 2 Proc. Asche; Londoner Fabrikate dagegen 74 Proc. Nitrocellulose, 23 Proc. Campher und ca. 3 Proc. Asche[3]).

Die Herstellung der durchsichtigen Unterlage für die empfindliche Schicht erfolgt in der Weise, dafs man das rohe Celluloid in

[1]) Photogr. Wochenbl. S. 413. — [2]) Siehe auch dieses Jahrbuch 2, 531. — [3]) Bull. de Fabr. de Pap. 1893.

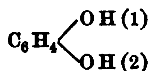
einem geeigneten Lösungsmittel (Amylacetat oder dergleichen) löst und die Lösung auf wagerechte Spiegelscheiben giefst. Nach erfolgtem Trocknen wird die lichtempfindliche Emulsion meist auf maschinellem Wege (unter Anwendung von Giefsmaschinen) aufgetragen. Die trockenen „Films" werden, in entsprechender Weise geschnitten, in Päckchen lichtdicht verpackt oder auf Holzspulen aufgerollt (Rollfilms) in den Handel gebracht.

„Ueber den Zusammenhang der Constitution der organischen Substanzen und ihrer entwickelnden Eigenschaften" gaben A. und L. Lumière eine Broschüre heraus [1]).

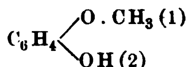
Ueber den Einflufs der Einführung einer Sulfogruppe in das Paramidophenol auf das Entwickelungsvermögen dieser Substanz schrieben K. Gaylord und A. Noyes in Boston [2]). Aus den Versuchen der genannten Autoren geht hervor, dafs hierdurch eine Verlangsamung der Entwickelung eintritt; auch zeigte es sich, dafs die mit Hülfe von Paramidophenolsulfosäure entwickelten Bilder nicht so kräftig sind, als mit Paramidophenolhydrochlorid hervorgerufene Bilder.

Die Gebrüder Lumière [3]) wiesen nach, dafs das von Waterhouse und später von Liesegang als Entwickler beschriebene Guajacol in reinem Zustande gar kein Reductionsvermögen für belichtete Silberhaloidsalze besitzt und somit kein Entwickler ist. Die schwach entwickelnden Eigenschaften des käuflichen Guajacols sind vielmehr gewissen Verunreinigungen zuzuschreiben.

Die obgenannten Autoren fanden bei ihren Versuchen ihre Regel bestätigt, nach welcher sie sagen: „Die entwickelnde Kraft von aromatischen Bihydroxylderivaten hört auf, wenn für die Hydroxyle eine Substitution eintritt; z. B. Pyrocatechin



ist ein Entwickler, dagegen ist Guajacol



kein Entwickler für Bromsilber, wenn es chemisch rein ist.

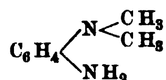
Sie untersuchten die Entwickelungskraft vieler anderen Körper und fanden, dafs manche Substanzen in unreinem Zustande als

---

[1]) „Les dévellopateurs organiques en photographie et le paramidophenol" (Paris 1893, Gauthier-Villars). Siehe über diesen Gegenstand auch unsere Referate im I. Bande dieses Jahrbuches, S. 509 u. im II. Bande, S. 533. — [2]) Eder, Jahrb. f. Photogr. 1894, S. 19. — [3]) Bull. soc. franç. 1892, p. 629.

Entwickler wirken, während dieselben in chemisch reinem Zustande keine Entwickler sind. Dies gilt z. B. vom Dimethylparamidophenol, welchem sowohl Waterhouse als Andresen [1]) eine entwickelnde Kraft zugesprochen haben, während das reine Präparat jeglicher Entwickelungskraft entbehrt.

Auch diese Beobachtung führt die Gebrüder Lumière zur Bestätigung ihrer Ansicht, nämlich: dafs Substanzen der aromatischen Reihe, welche zwei Amidogruppen, oder eine Amido- und eine Hydroxylgruppe entweder in Para- oder Orthostellung enthalten, jedenfalls Entwickler sind, was jedoch nur so lange gilt, als diese Gruppen intact bleiben und keinerlei Substitutionen stattfinden. Das Dimethylparaphenylendiamin hat die Formel



und hat in der That durch Substitutionen in die NH_2-Gruppe das Entwickelungsvermögen verloren [2]).

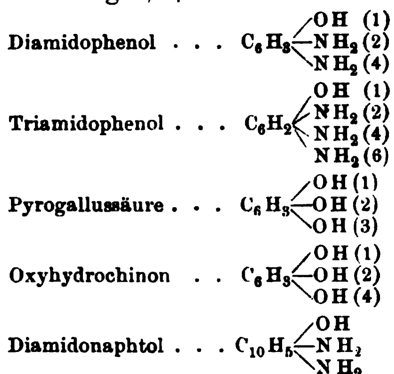
„Ueber die Wirkung des Bromkaliums als Verzögerer bei verschiedenen Substanzen schrieb J. M. Eder [3]). Am empfänglichsten für die Wirkung des Bromkaliums, welches allgemein als Verzögerer beim Entwickeln benutzt wird, ist der Eisenoxalatentwickler und nach demselben der Pyrogallol-Sodaentwickler. Beim Pyrogallol-Ammoniakentwickler wirkt Bromkalium mehr schleierwidrig als verzögernd. Auch bei dem häufig angewendeten Hydrochinon-Soda-Entwickler kann man die Beobachtung machen, dafs Ueberexpositionen sich durch Zusatz von Bromkalium nicht leicht ausgleichen lassen. Hier wirkt ein alter, oft gebrauchter Entwickler besser. Bei den neuesten Entwicklern, z. B. bei Eikonogen und noch in höherem Mafse bei Metol [4]), wirkt Bromkalium nur sehr schwach als Verzögerer, aber schleierwidrig, weshalb die Händler und Fabrikanten häufig den fertig gemischten Entwicklern, wie sie in den Handel gebracht werden, von Haus aus Bromkalium zusetzen.

Ueber Entwickler, welche Natriumsulfit ohne Alkalizusatz enthalten, berichtet Eder. Derselbe bemerkt, dafs Natriumsulfit-Pyrogallollösungen ein reichlich exponirtes Bild zu entwickeln vermögen, man aber damit niemals im Stande ist, kurz belichtete Platten zu entwickeln, im Gegensatze zum Amidol (Diamidophenol), welches in neutraler, ja selbst in schwach saurer Lösung einen Rapidentwickler darstellt [5]).

A. und L. Lumière [6]) legten der „Pariser photographischen Gesellschaft" eine Abhandlung über die Entwickelung mit

[1]) Photogr. Mittheil. Nov. 1891. — [2]) Photogr. Corresp. 1893, S. 137. — [3]) Ibid. S. 281. — [4]) Siehe unser Referat im II. Bande dieses Jahrbuches, S. 538. — [5]) Ibid. S. 539. — [6]) 6. Jan. 1893.

sauer **reagirenden Hervorrufersubstanzen**" vor. Sie stellten fest, dafs diejenigen Körper, welche drei OH- oder NH_2-Substitutionen enthalten, im Allgemeinen in saurer Lösung die Entwickelung zu vollziehen vermögen, dies trifft zu für:

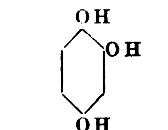


Die obige Bemerkung ist nicht anwendbar auf Stoffe, deren Molekül eine saure COOH-Gruppe enthält.

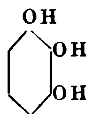
In gewissen Fällen kann die Anwesenheit einer COOH-Gruppe sogar die Entwickelungskraft ganz aufheben; andererseits ist bekannt, dafs die NH_2-Gruppen dem Molekül, das sie enthält, basische Eigenschaften verleihen. Diese Betrachtungen, durch Beispiele unterstützt, zeigen, dafs man, um zu einem richtigen Urtheil über die Fähigkeit einer organischen Substanz, die Entwickelung herbeizuführen, zu gelangen, nicht blofs die Zahl und Stellung der Hydroxyl- und Amidgruppen, sondern auch das etwaige Vorhandensein eines Carboxyls und den basischen Einflufs der NH_2-Gruppen in Betracht ziehen mufs.

Weiter wäre zu beachten, dafs die Fähigkeit der tri- und polysubstituirten Körper, das latente Bild zu entwickeln, sich zu erhöhen scheint, wenn diese Gruppen in einer solchen Stellung zu einander befindlich sind, dafs sie zu je zwei zusammengefafst mehrmals die entwickelnde Function bilden.

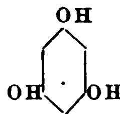
Es erweisen sich daher die trisubstituirten Körper in Ortho- und Parastellung stärker reducirend, als die isomeren in Ortho- und Metastellung oder die symmetrischen. Als Beispiel führen die Autoren die Trioxyphenole



Oxyhydrochinon



Pyrogallussäure



Phloroglucin

an; das erstere entwickelt äufserst energisch, das zweite schwächer — das letztere gar nicht.

Lumière und Seyessetz studirten das oxalsaure Diamidophenol bezüglich seiner für die Herstellung von Entwicklern wichtigen Eigenschaften. Diese Verbindung löst sich in 2000 Theilen kalten Wassers, leichter in der Wärme und sehr leicht in Natriumsulfitlösung [1]).

Graf d'Assche [2]) fand, dafs ein Zusatz zum Amidolentwickler schleierwidrig wirke.

Unter dem Namen „Reducin" erzeugte die Chemische Fabrik auf Actien (vormals Scheering) in Berlin versuchsweise ein Entwicklerpräparat, welches ähnlich wie Amidol, ohne Alkalizusatz, blofs mit Natriumsulfit einen kräftigen Entwickler für Bromsilbergelatinetrockenplatten abgiebt. Nach Dr. Andresen ist das Reducin ein Salz des Triamidophenols, welches als Derivat des Paramidophenols unter das Patentrecht der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin fällt [3]).

Mit Triamidophenol, sowie mit Diamidokresol stellten Eder und Valenta (1893) Versuche an. Das salzsaure Triamidophenol (o-o-Diamido-p-amidophenol) giebt mit Natriumsulfit einen äufserst rapid wirkenden Entwickler (noch rapider als „Amidol"), z. B. 100 Thle. Wasser, 3 Thle. Natriumsulfit, 1 Thl. salzsaures Triamidophenol, welches aber leider sehr zersetzlich ist und deshalb praktisch weniger Werth als der Amidolentwickler besitzt.

Das salzsaure Diamidokresol (o-p-Diamido-o-kresol) fanden Eder und Valenta mit Natriumsulfit (ohne Alkali) als sehr energischen Entwickler, der sich dem Amidol sehr ähnlich verhält, demselben jedoch in mancher Richtung nachsteht [4]).

Das Bestreben, das Natriumthiosulfat als Fixirmittel durch andere Präparate zu ersetzen, welche bei gleichen Fixirungsvermögen die unangenehme Eigenschaft des Fixirnatrons, wenn es selbst nur in kleinen Mengen in der Schicht zurückbleibt, diese vergilben zu machen, nicht besitzen, führte E. Liesegang dazu, das Thiosinamin (Allylsulfoharnstoff, $CSNH_2 . NH . C_3H_5$) zum genannten Zwecke zu empfehlen [5]). Nach den Versuchen, welche E. Valenta [6]) mit dem Präparate anstellte, ist das Thiosinamin als Ersatzmittel für Fixirnatron höchstens dann zu verwenden, wenn es sich um Chlorsilbercopien handelt, und auch in diesem Falle wird

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1894, S. 400. — [2]) Phot. Times 1892, p. 669. — [3]) Photogr. Notizen 1893, S. 87. — [4]) Photogr. Corresp. 1893. — [5]) Jahresversammlung des Weltphotographievereins, August 1893, Genf. — [6]) Photogr. Corresp. 1893.

es wenig Verwendung finden, weil sein Preis (1 kg 90 Mark) gegenüber dem des Fixirnatrons ein enorm hoher ist.

Valenta bestimmte das Lösungsvermögen des Thiosinamins gegenüber jenem vom Fixirnatron und fand folgende Zahlen:

Tabelle der Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Thiosinamin bei 20° C.

Thiosinaminlösung von der Concentration	Je 100 ccm lösen auf		
	Ag Cl	Ag Br	Ag J
1 : 100	0,40	0,08	0,008
5 : 100	1,90	0,35	0,05
10 : 100	3,90	0,72	0,09

Tabelle der Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Fixirnatron bei 20° C.

Fixirnatronlösung von der Concentration	Je 100 ccm lösen auf		
	Ag Cl	Ag Br	Ag J
1 : 100	0,40	0,35	0,03
5 : 100	2,00	1,90	0,15
10 : 100	4,10	3,50	0,30
15 : 100	5,50	4,20	0,40
20 : 100	6,10	5,80	0,60

„Aus diesen Resultaten geht unmittelbar hervor, dafs das Lösungsvermögen von Thiosinamin für Chlorsilber für die Concentration von 1 bis 10 Proc. ein ebenso grofses ist, als jenes von Fixirnatron. Für Bromsilber dagegen ist das Lösungsvermögen des Thiosinamins ungefähr fünfmal kleiner, als dasjenige des Fixirnatrons; noch ungünstiger stellt sich das Verhältnifs bei Jodsilber."

„Es ist ferner auffallend, dafs von Fixirnatron das Chlor- und Bromsilber in annähernd denselben Mengen gelöst wird, während das Thiosinamin ein viel geringeres Auflösungsvermögen für Bromsilber als für Chlorsilber zeigt und daher nur für Chlorsilber ein dem Fixirnatron ebenbürtiges Fixirmittel darstellt. Dafs das Jodsilber von Fixirnatron wesentlich schwerer gelöst wird, als AgCl und AgBr, ist aus der photographischen Praxis längst bekannt, und es ergiebt sich dieses Resultat auch unmittelbar aus den quantitativen Löslichkeitsbestimmungen (siehe obige Tabelle). Merkwürdig ist

das verhältnifsmäfsig noch weitaus geringere Auflösungsvermögen des Thiosinamins für Jodsilber."

Valenta hat ferner (a. a. O.) beobachtet, dafs beim Kochen einer Thiosinamin-Chlorsilber-Lösung nach kurzer Zeit eine schwärzliche Trübung eintritt, was auf Abscheidung von Schwefelsilber hinweist. „Behandelt man eine Thiosinamin-Chlorsilber-Lösung mit einer geringen Menge Alkali, so schwärzt sich die Lösung sofort, und es setzt sich nach dem Erwärmen und Stehenlassen ein schwarzer Niederschlag ab, welcher sich bei der Prüfung als aus Schwefelsilber bestehend erwies. Es wirkt also eine Spur Alkali [1]) hier gerade so schädlich, als bei einer Silbernatriumthiosulfat-Lösung eine Spur Säure, und es erscheint daher durchaus nicht ausgeschlossen, dafs Bilder, welche mit Thiosinamin behandelt und nicht vollkommen ausgewaschen worden sind, ebenfalls in Folge von Schwefelsilberbildung unter Umständen vergilben können.

Sulfoharnstoff (= Thiocarbamid) ist nach Dr. Bogisch [2]) ein Lösungsmittel für Chlorsilber und könnte als Fixirmittel dienen, wenn es nicht andere unangenehme Eigenschaften hätte; es bleibt nämlich meistens etwas Silber in Form von $2CH_4N_2S + AgCl$ zurück, welches durch Ammoniak oder Aetznatron zu Schwefelsilber zerlegt wird. Die leichte Zersetzbarkeit dieser Silberverbindung erfordert stets ein Arbeiten in saurer Lösung. Am besten ist Citronensäure. Aber die so fixirten Bilder gilben rasch nach. Ein anderer Uebelstand ist, dafs Sulfoharnstoff schon bei 5procentiger Lösung Gelatine verflüssigt und dadurch die lichtempfindliche Schichte angreift. Bromsilber ist schwer löslich. Dagegen eignet sich ein Bad von

Sulfoharnstoff	20 g
Citronensäure	10 „
Wasser	1000 „

sehr gut zum Entfärben von gelben Bromsilberschichten, z. B. von Papieren.

Leaper empfiehlt als Abschwächer für Bromsilbergelatinebilder eine Lösung, aus Bromwasser (8 ccm), Cyankalium (15 ccm) und Wasser (300 ccm) bestehend [3]). (Die analoge Mischung von KCy und Jod ist längst schon als Abschwächer bekannt. Anm. der Ref.)

E. Valenta verwendet als Abschwächer für übercopirte Chlorsilbergelatine- oder Collodionbilder ein Gemisch, aus Fixirnatron und Urannitratlösung bestehend, welches sehr gleichmäfsig und langsam wirkt [4]).

[1]) Sogar der schwach alkalisch reagirende Borax wirkt in obigem Sinne zersetzend. — [2]) Photogr. Arch. 1893, S. 312. — [3]) Photogr. Wochenbl. 1893, S. 301. — [4]) Photogr. Corresp. 1894.

Ueber den Collodionemulsionsprocefs schrieb A. v. Hübl eine Broschüre: Die Collodionemulsion (1894, Knapp, Halle a./S.), in welcher er in gedrängter Kürze streng sachlich die Herstellung und Behandlung der Bromsilbercollodionemulsion, wie sie heute als orthochromatische Collodionemulsion insbesondere zur Reproduction von Gemälden häufig in Anwendung steht, beschreibt.

Unter den im Handel befindlichen Sorten von Auscopirpapieren findet das Chlorsilbercollodionpapier (Celloidinpapier), trotzdem dasselbe den Nachtheil gegenüber den Chlorsilbergelatinepapieren und vor den Albuminpapieren hat, dafs es eine leicht verletzliche Schicht, welche die Retouche nicht gut annimmt, besitzt, immer ausgedehntere Verwendung, insbesondere in Amateurkreisen. Man hat den mit solchen Papieren hergestellten Bildern den Vorwurf geringer Haltbarkeit gemacht; es wurde häufig ein Verblassen oder teilweises Fleckigwerden der Copien beobachtet. Dieser Vorwurf ist kein begründeter, da die geschilderten Fehler meist nur in der schlechten Behandlung der Copien oder auch in der mangelhaften Vorpräparation des Rohpapieres ihren Grund haben.

Liesegang brachte im August 1893 ein Rohpapier zur Herstellung von Celloidinpapier in den Handel, welches ein haltbares Copierpapier liefert. Dieses Rohpapier ist ein sogenanntes Barytpapier (Papier, dessen Oberfläche mit Gelatine und Baryumsulfat präparirt ist), welches Citronen- und Weinsäure enthält. Durch diesen Zusatz wird dem verderblichen Einflusse des Silbernitrats, welches bei mittelst gewöhnlicher Rohpapiere bereiteten Celloidinpapieren, indem es zur Papierschicht durchdringt, ein Bräunen der Rückseite und damit eine geringe Haltbarkeit zur Folge hat, ein Ziel gesetzt, und man erhält mittelst solchen Rohpapieres sehr haltbare Copien. Auch A. Lainer[1]) machte in der Folge auf diesen Umstand aufmerksam und giebt aufserdem Winke über Aufbewahrung, Darstellung und Behandlung von Celloidinpapieren.

Fast sämmtliche Celloidinpapiere zeigen einen hohen Glanz; in neuerer Zeit sind jedoch wieder matte Papiere beliebt geworden. In Folge dieses Umstandes bringen mehrere Firmen bereits „mattes Celloidinpapier" in den Handel, welches durch Herabsetzen des Gehaltes der Emulsion an Collodion und mit Hülfe passender Rohpapiere erzeugt wird.

Herzheim in Düren bringt unter dem Namen „Excelsiorpapier" ein Celloidinpapier in den Handel, welches schwach copirt und sodann entwickelt wird; in ähnlicher Weise, wie dies seiner

[1]) Photogr. Corresp. 1893; Eder's Jahrb. f. Photogr. 1894, S. 208.

Zeit Valenta[1]) für schwach ancopirte Chlorsilberdrucke empfohlen hatte.

H. Smith empfiehlt zur Hervorrufung von schwach ancopirten Bildern auf Chlorsilberauscopierpapieren folgenden Entwickler:

Wasser	5 Unzen,
Amidol	20 Grain,
Natriumsulfat	4 Drachmen,
Bromkalium	50 Grain,
Salzsäure	20 Tropfen.

Dehors und Deslandres empfehlen für das von ihnen in den Handel gebrachte Celloidinmattpapier einen aus Amidol, Citronensäure und Wasser bestehenden Entwickler[2]).

Zur Herstellung von glanzfreien Bildern auf Zeichenpapier behandelt man das fragliche Rohpapier mit einer Lösung von Schellack (6) und Borax (1,2) in Wasser (30), welche nach dem Filtriren mit Chlorammonium (0,6) erhitzt wird, das trockene Papier wird durch Schwimmen auf einer 12 procentigen Silbernitratlösung in der gewöhnlichen Weise sensibilisirt[3]).

Ein einfaches Tonfixirbad, welches sich sowohl für Chlorsilbergelatine als auch für Celloidinpapierdrucke sehr gut eignet, beschreibt E. Valenta[4]). Dieses Tonfixirbad besteht aus einer Lösung von 200 Thln. Fixirnatron, 10 Thln. Bleinitrat in 1000 Thln. Wasser. Die anfangs klare Flüssigkeit setzt nach einigen Tagen einen Niederschlag von Schwefelblei ab. Zum Gebrauche werden je 100 ccm der filtrirten Lösung mit 5 bis 8 ccm Chlorgoldlösung (1 : 100) versetzt. Diese Menge Flüssigkeit genügt, um 10 Copien (Format 13 × 18 cm) zu tönen. Dieses Tonfixirbad hat, wenn es richtig angewendet und nicht übermäfsig ausgenutzt wird, den Vortheil, dafs die in demselben getönten und fixirten Copien, weder nachgilben, noch Mifstonen zeigen.

Gaedicke empfahl ein Tonfixirbad, aus Wasser, Fixirnatron, Bleinitrat und Rhodanammonium bestehend, welches einen Gehalt von 5 Proc. Borsäure besitzt; diese letztere soll Fixirnatron nicht zersetzen[5]), in Folge dessen keine Schwefeltönung bewirken, was jedoch, wie E. Valenta nachwies, nicht der Fall ist, indem die Borsäure das Fixirnatron zwar sehr langsam, aber dennoch zersetzt[6]).

[1]) Photogr. Corresp. 1892; siehe auch unser Referat im I. Bande dieses Jahrbuches, S. 519. — [2]) Eder's Jahrb. f. Potogr. 1894, S. 426. — [3]) Brit. Journ. of. Photogr., 20. u. 27. October 1893. — [4]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1894, S. 206. — [5]) Photogr. Wochenbl. 1893, S. 397. — [6]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1894, S. 267.

Zur Präparation von Platinpapieren mit heifser Entwickelung für Sepiatöne empfiehlt A. Lainer[1]), der Präparationslösung Quecksilberchlorid einzuverleiben, wie dies bereits Pizzighelli[2]) that.

Platindrucke lassen sich von sogenannten Silberplatindrucken[3]) (Silberdrucke, welche in Platintonbädern getönt sind) durch Betupfen mit Cyankaliumlösung unterscheiden; erstere bleiben unverändert, letztere werden angegriffen. Ebenso gut ist es, ein frisches Gemisch von Fixirnatron und rothem Blutlaugensalz zu verwenden, welches Silberbilder zerstört, Platinbilder unverändert läfst.

An Stelle der früher allgemein verwendeten photographischen Warmlacke werden heute aus Bequemlichkeitsrücksichten zum Lackiren von Negativen vielfach sogenannte Kaltlacke verwendet.

E. Valenta[4]) untersuchte eine grofse Anzahl der im Handel sich vorfindlichen Kaltlacke für photographische Zwecke und giebt als Resultat dieser Untersuchungen folgende Eintheilung und Vorschriften zur Herstellung solcher Lacke:

a) Alkoholische Kaltlacke. Zumeist Lösungen von Sandarak in Alkohol, welchen, um die Bildung einer matten Schicht hintanzuhalten, meist noch Zusätze von Lavendel- oder Citronenöl beigemengt sind.

Sandarakharz	18 g
Alkohol	100 ccm
Lavendelöl	1 „

b) Ammoniakhaltende alkoholische Kaltlacke. Diese Lacke sind den im Kreidelichtdruck gebräuchlichen Ammoniakschellackfirnissen nachgebildet und enthalten meist nur Schellack als eigentliche Lacksubstanz.

Valenta giebt folgende Vorschrift zur Herstellung eines solchen Lackes:

Alkohol mit Ammoniak gesättigt	100 ccm
Schellack	8 — 14 g

c) Aether- und acetonhaltende Kaltlacke. Sandarak oder auch sehr harte Harze, wie Bernstein, Copale u. dergl., bilden die Lacksubstanz — die letzteren machen den Lack sehr hart und schnell trocknend.

Zur Herstellung eines solchen Lackes werden 30 g Angolocopal, 5 g Bernsteinabfall gepulvert und das Gemenge mit einer Mischung aus

Aether	300 ccm
Aceton	200 „
Chloroform	10 „

längere Zeit warm digerirt (am Rückflufskühler) und dann filtrirt.

---

1) Photogr. Corresp. 1893, S. 325. — 2) Siehe Eder's Jahrb. f. Photogr. 1888, S. 335. — 3) Ibid. 1894, S. 478. — 4) Ibid. S. 105.

d) Benzolkaltlacke. Hauptbestandtheil solcher Lacke ist Sandarak oder Dammar. Valenta giebt folgende Vorschrift:

Benzol	90 ccm
Alkohol	10 „
Dammar	8 g

e) Collodion-Kaltlacke. Diese Lacke sind fast alle amylacetathaltig. Sie bestehen aus Collodionwolle, welche in Amylacetat und Aceton mit oder ohne Zusatz von Campher gelöst worden ist, z. B.:

Collodionwolle	100 g
Aceton	1000 ccm
Amylacetat	2000 „
Benzol	2000 „

f) Wässerige Negativlacke. Bestehen meist aus Borax-Schellackfirnifs. Ein solcher Lack kann dargestellt werden, indem man 80 g Schellack mit einer Lösung von 70 g Borax in 1000 ccm Wasser kocht. Man badet die Gelatinenegative darin 1 bis 2 Minuten und läfst trocknen. Diese Lacke werden mit Vorliebe zum Lackiren von „Films“ gebraucht.

A. Lainer[1]) giebt eine Vorschrift zur Herstellung eines Mattlackes, und zwar:

Aether	100 ccm
Sandarak	10 g
Dammar	3 g
Benzol	50—60 ccm

Zur Herstellung von Lichtpausen empfiehlt das photographische Wochenblatt[2]), als Papierpräparation folgende Lösung zu verwenden:

Citronensaures Eisenoxydammonium	20 g
Rothes Blutlaugensalz	16 „
Wasser	150 ccm
Oxalsäure	0,5 g

Weifse Schrift erhält man mittelst einer Lösung von oxalsaurem Kali (1:4).

A. Villain überreichte der „Société industr. du Nord“ eine Studie über den „Baumwollendruck durch photographische Chrombilder“, indem er die Kopp'sche ältere Methode[3]) wieder empfahl; dieselbe besteht darin, dafs Zeug mit Kaliumbichromat getränkt und belichtet Chromoxyd an den Bildstellen giebt, welches in Farbbädern die Farbstoffe bindet und fixirt. Villain empfiehlt zur Sensibilisirung eine Lösung von

---

[1]) Photogr. Corresp. 1893, S. 425. — [2]) 1893, S. 359. — [3]) Siehe auch schon die Publication Grüne's in den Photogr. Mittheil. 1884, S. 36 hierüber.

Wasser	1000	Thle.
Kaliumbichromat	35	"
Ammoniak	15	"
metavanadinsaurem Ammonium	3	"

Damit wird das Baumwollzeug getränkt, bei einer 25° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und unter einem Negativ exponirt, dann wird gewaschen, wobei das chromsaure Salz entfernt wird und an den vom Licht getroffenen Stellen Chromoxyd zurückbleibt. Nun badet man in Alizarinfarben-Lösungen; es können übrigens alle wasserlöslichen Farben verwendet werden, welche mit Chromoxyd unlösliche Farblacke geben[1]).

[1]) Chem.-Ztg. 1893, S. 290; Photogr. Mittheilg. 1893/94, Nr. 17 u. 18 [30. Jahrg.]; Photogr. Archiv 1893, S. 362.

SACH-REGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

I.

J.

K.

L.

M.

O.

P.

S.

T.

X.

Y.

Z.

AUTOREN-REGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

N.

O.

P.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Berichtigungen.

S. 48, Z. 5 v. u. lies Alvisi statt Aloisi.
S. 58, Z. 19 v. o. „ Bromnatrium für Bromkalium.
S. 78, Z. 20 v. o. „ Schmitt statt Schmidt.
S. 80, Z. 7 v. u. „ Stoklasa statt Stocklasa.
S. 82, Z. 4 v. u. „ Borg statt Berg.
S. 91, Z. 4 v. u. „ C. Poulenc statt E. Poulenc.
S. 96, Z. 4 v. u. „ Zahorsky statt Zakorsky.
S. 100, Z. 20 v. o. „ Shinn statt Schinn.
S. 101, Z. 3 v. u. „ U. Antony statt M. Antony.
S. 107, Z. 5 v. u. „ $Co(NH_3)_5(H_2O)Cl_3$ statt $Co(NH_3)_5(HO_2)Cl_3$.
S. 131, Z. 3 v. o. des Textes lies Merck statt Merk.
S. 132, Z. 20 v. o. lies Farchy statt Fardey.
S. 139, Z. 1 der Anmerkung lies Hewitt statt Hewett.
S. 150, Z. 11 v. o. lies R. Fittig statt A. Fittig.
S. 151, Z. 7 v. u. „ F. H. Thorp statt T. H. Thorpe.
S. 153, Z. 8 v. u. „ Hantzsch statt Hantzch.
S. 156, Z. 2 v. o. „ Steude statt Stendl.
S. 159, Z. 6 v. u. „ Sudborough statt Judborough.
S. 159, Z. 1 der Anmerkung lies Franck statt Frank.
S. 168, Z. 2 „ „ „ Metcalf statt Metclaf.
S. 168, Z. 3 „ „ „ Shober „ Shaber.
S. 171, Z. 10 v. o. des Textes „ Gfeller statt Gfellen.
S. 175, Z. 15 v. o. „ K. Elbs statt H. Elbs.
S. 178, Z. 7 v. o. des Textes lies Berlé statt Barlé.
S. 182, Z. 1 der Anmerkung lies S. 2243 statt 2543.
S. 183, Z. 4 v. o. lies F. St. Kipping statt T. St. Kipping.
S. 194, Z. 4 v. o. des Textes lies Hermens statt Hermäus.
S. 198, Z. 2 v. o. „ „ „ Benzylamidoaldehyd statt Benzoyl.
Die Gleichung ist nach S. 421 zu berichtigen.
S. 199, Z. 9 v. o. des Textes lies P. Fireman statt G. Fireman.
S. 202, Z. 5 v. o. „ „ „ Marckwald statt Marckwaldt.
S. 202, Z. 2 v. u. „ „ „ Junk statt Junck.
S. 203, Z. 3 v. o. lies P. S. Burns statt P. L. Burns.
S. 205, Z. 3 v. o. des Textes lies Salomon statt Salamon.
S. 210, Z. 5 v. o. „ „ „ F. Tiemann statt T. Tiemann.
S. 216, Z. 7 v. o. der Anmerkung lies Alvisi statt Alrisi.
S. 218, Z. 14 v. o. des Textes lies Schunck statt Schenck.
S. 221, Z. 8 v. u. „ „ „ Zd. H. Skraup statt W. H. Skraup.
S. 221, Z. 4 v. u. „ „ „ Stohr statt Stöhr.
S. 225, Z. 9 v. o. „ „ „ P. Duden statt R. Duden.

S. 249, Z. 13 v. u. lies Ramsay statt Ramsey.
S. 251, Z. 9 v. u. „ Fryer statt Freyer.
S. 273, Z. 3 v. o. „ Nitromonaden statt Nitromaden.
S. 293, Z. 2 v. u. des Textes lies Nihoul statt Nikoul.
S. 317, Z. 3 v. u. lies Motteu statt Motten.
S. 335, Z. 4 v. o. „ Salamon statt Salomon.
S. 338, Z. 21 v. o. „ Lengfeld statt Langfeld.
S. 338, Z. 27 v. o. „ Weinstein statt Wernsheim.
S. 339, Z. 25 v. o. „ Dieckhoff statt Dickoff.
S. 349, Z. 13 v. o. „ Bevan statt Boran.
S. 357, Z. 2 v. o. „ Villiers statt Villers.
S. 357, Z. 7 v. u. des Textes lies Stockmeier statt Stockmeyer.
S. 369, Z. 15 v. o. lies Mautrand statt Mantrand.
S. 373, Z. 3 v. u. des Textes lies Dammeyer statt Dallmayer.
S. 374, Z. 8 v. o. lies Bersch statt Beusch.
S. 374, Z. 14 v. o. „ Wannieck statt Wanniek.
S. 462, Z. 12 v. o. des Textes lies Döbner statt Döbener.
S. 522, Z. 24 v. o. lies Schmid statt Schmidt.
S. 527, Z. 10 v. o. „ „ „ „
S. 534, Z. 9 v. u. des Textes lies Humphrey statt Hamphrey.
S. 541, Z. 3 v. o. lies Seyewetz statt Seyessetz.
S. 541, Z. 11 v. o. lies Schering statt Scheering.

